

UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE
Faculté de génie
Département de génie chimique et biotechnologique

VALORISATION DES BOUES DE DÉSENCRAGE :
PRODUCTION ET PURIFICATION DE L'ACIDE LACTIQUE

Mémoire de maîtrise
Spécialité : Génie Chimique

Kevin AISSA

Jury : Jean-Michel LAVOIE (directeur)
Michel HUNEAULT
Jocelyn VEILLEUX

RÉSUMÉ

L'industrie papetière est l'un des principaux moteurs économiques du Québec. A l'heure actuelle, la production de pâte et papier connaît des difficultés liées à l'émergence des pays en voie de développement, de leurs faibles coûts de main d'œuvre et du climat propice à la croissance rapide de biomasse. Elle se doit d'innover ou du moins de s'ouvrir à de nouvelles avenues et perspectives afin de rechercher d'autres sources de revenus. Ce projet s'intéresse à la valorisation des déchets produits par l'industrie de pâte et papier lors du processus de désencrage, et plus précisément à valoriser les fibres cellulosiques résiduelles. Comme son nom l'indique, le désencrage consiste à retirer l'encre du papier, approche reposant sur plusieurs opérations unitaires telles que le pulpage, le classage, l'épuration, la flottation, et le lavage. Lors des différentes opérations, de la matière cellulosique est perdue, ces fibres se retrouvent dans les boues de désencrage. Ces dernières sont composées à 25% massique de fibres organiques, en grande majorité cellulosiques, à 25% de carbonate de calcium et 50% d'humidité. La siccité est un point important à considérer lors de l'analyse économique. En effet, le transport de matériaux trop humides peut remettre en cause la rentabilité d'un procédé.

Ces recherches ciblent la valorisation des fibres cellulosiques. La présence de carbonate de calcium en grande quantité dans les boues suggère l'utilisation d'une catalyse basique afin d'éviter les interférences. Contrairement à la dépolymérisation acide de la cellulose, la dépolymérisation en milieu basique n'a pas apporté des résultats aussi prometteurs et la conversion de la cellulose n'est pas complète. En effet, la structure cellulosique n'est que peu sensible à la catalyse basique et une partie de la cellulose demeure sous forme oligomérique après réaction. Les résultats ont démontré que la transformation de la cellulose avec un catalyseur basique nécessite une température au-delà de 200°C afin d'obtenir une conversion significative.

L'acide lactique (AL) est le produit final du procédé, il provient de la transformation de la cellulose en milieu basique. De plus, le marché de l'acide lactique est en pleine expansion, dû à l'essor des acides polylactiques ou en anglais « polylacticacid » (PLA) dont le potentiel en tant que polymère biodégradable suscite un grand intérêt industriel. L'acide lactique est également une molécule plateforme qui trouve des utilisations dans de nombreuses industries (pharmaceutique, adhésifs).

Ce mémoire présente une revue complète des transformations de la cellulose vers l'acide lactique et en détaille les mécanismes réactionnels. Plusieurs réactions sont favorisées par un cation divalent ce qui influencera le choix du catalyseur. Les principales avancées sur la transformation de sucres (hexoses et trioses) vers l'acide lactique sont résumées. Premièrement l'étude modèle à partir du glucose, deuxièmement la réaction ayant pour substrat la cellulose et troisièmement l'application directement sur les boues issues du procédé de désencrage de la compagnie Cascades. Les résultats obtenus montrent que l'hydroxyde de calcium est un catalyseur sélectif pour le produit d'intérêt, après avoir obtenu des rendements de 50% et 25% respectivement avec le glucose et la cellulose. Le catalyseur a été utilisé sur les boues de désencrage. Les rendements obtenus sont similaire à ceux avec la cellulose, démontrant que l'effet de la matrice des boues de désencrage (sels, métaux lourds) n'est que minime sur la réaction avec le catalyseur choisi. Le modèle d'une unité de purification par distillation a été mise en place.

Mots clés : Boues de désencrage, acide lactique, catalyse basique, valorisation de la biomasse

Pour Franck
À ma famille

REMERCIEMENTS

Je voudrais remercier mon directeur de recherche Prof Jean-Michel Lavoie, pour m'avoir permis de couper mon arbre de Noël. Ce qui fut une expérience des plus enrichissantes, et une immersion dans la culture québécoise. Je voudrais aussi le remercier pour avoir toléré mon attitude, et, secondairement, pour ce que j'ai appris à ses côtés.

Je voudrais également remercier Mr. Maxime Paillé et Mr. Amine Hamdache pour tous les excellents moments passés en leur compagnie et pour leur dévouement sans faille au développement du projet.

Pour Mr. François Gambier qui a rejoint le projet un peu plus tard mais pour le meilleur.

Pour tous mes collègues qui m'ont apporté de la joie au travail (et en dehors) : Inès, Joey, Bénédicte, Amina, Luc, Khalid, Jamie, Giuliana, Tim, Marine, Ingrid, Caroline et Peeps.

Pour mes techniciennes adorées Isabelle et Valérie

Pour mes techniciens préférés J-F, Serge et Stéphane

Merci infiniment.

Merci à Cascades pour m'avoir permis d'effectuer cette Maîtrise

TABLE DES MATIÈRES

Résumé	ii
Remerciements	v
Table des matières	vi
Liste des figures	viii
Liste des tableaux	x
Liste des abréviations	xi
CHAPITRE 1. INTRODUCTION	1
1.1. Mise en contexte et problématique	1
1.1.1. Les boues de désencrage	1
1.1.2. L'acide lactique	2
1.1.3. La transformation hydrothermale	4
1.2. Objectifs et contributions	5
CHAPITRE 2. ÉTAT DE L'ART	6
2.1. Production industrielle d'acide lactique par fermentation bactérienne	6
2.2. Conversion des trioses en AL	7
2.3. Production d'acide lactique à partir d'hexoses	9
2.4. Conversion de la cellulose en AL	13
2.5. Purification de l'acide lactique	19
2.5.1. Introduction	19
2.5.2. Extraction	19
2.5.3. Électrodialyse	20
2.5.4. Distillation	21
CHAPITRE 3. METHODOLOGIE	24
3.1. Protocole général	24
3.2. Détermination de la matière organique dans les gâteaux de filtration	25
3.3. Estérification du mélange réactionnel	26
3.4. Conversion de la cellulose en méthyl lévulinate	26
3.5. Conditions GC-FID	26
3.5.1. Méthyl lévulinate	26

3.5.2. Esters d'acide lactique	26
CHAPITRE 4. RESULTATS	27
4.1. Étude modèle sur le glucose	27
4.1.1. Choix du catalyseur	27
4.1.2. Influence de la température	29
4.1.3. Influence de la concentration en substrat et du temps d'opération	31
4.2. Tests sur l' α -cellulose	33
4.2.1 Catalyse basique	33
4.2.2. Catalyse acide	37
4.3. Valorisation des boues de désencrage	39
4.4. Essais sur l'estérification et la distillation	42
CHAPITRE 5. CONCLUSION	44
REFERENCES	45

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Différents débouchés industriels de l'acide lactique ⁵	2
Figure 1.2 : Structures moléculaires des énantiomères d'acide lactique	3
Figure 1.3 : Équilibre acido-basique de l'acide lactique dans l'eau.....	3
Figure 1.4 : i) Formation réversible d'un dimère d'acide lactique. ii) Estérification d'oligomères ⁵	4
Figure 2.1 : Schéma du procédé biotechnologique de production de l'AL	7
Figure 2.2 : Sélectivité de réaction en fonction du substrat ¹⁰	8
Figure 2.3 : Chemins réactionnels pour la transformation du glucose en acide lactique	10
Figure 2.4: Influence de la température sur la conversion du glucose a) en l'absence et b) en présence de plomb(II). ¹⁶	11
Figure 2.5 : Influence du temps de réaction et de la température sur le rendement en acide lactique dans un solvant ionique avec le glucose comme substrat et Ca(OH) ₂ comme catalyseur ¹⁹	12
Figure 2.6 : Mécanismes de dépolymérisation de la cellulose en milieu basique.....	14
Figure 2.7 : Influence de la source de la biomasse sur les rendements et la distribution des acides organiques ²³	15
Figure 2.8 : Influence de la concentration en Ca(OH) ₂ sur la conversion de la cellulose en acide lactique ²⁴	16
Figure 2.9 : Optimisation des rendements en acide lactique par l'effet combiné du Zn du Ni et du NaOH ²⁶	17
Figure 2.10 : Tableau rapportant les coefficients de distribution de l'acide lactique entre phase aqueuse et phase organique ³²	20
Figure 2.11 : Coefficient de distribution de l'acide lactique dans un mélange amine-alcool ³³	20
Figure 2.12 : Schématisation de l'électrodialyse Mono- et bi-polaire du lactate de sodium ³⁴	21
Figure 2.13: Montage de distillation réactive. i) selon les travaux de Kim. ³⁷ ii) selon les travaux de Edreder. ³⁸ iii) selon les travaux de Kamble. ³⁹	23
Figure 3.1 : Schéma du procédé de production d'acide lactique	25
Figure 4.1 : Influence du catalyseur sur les rendements en acide lactique. Conditions de réaction : concentration en glucose de 100g/L, concentration en catalyseur (100 ou 150%wt)*, 290-300°C, 30 min. Pour Pb(NO ₃) ₂ les conditions sont différentes suivant la littérature 190°C pendant 4h. ¹⁶ Les conditions optimales rapportées par Bicker et al. ont été appliquées pour CuSO ₄ et ZnSO ₄ . ¹⁰	27

Figure 4.2 : Chromatogramme HPLC, conversion de la cellulose avec NaOH.....	29
Figure 4.3 : Influence de la température sur les rendements en acide lactique.....	30
Figure 4.4 : Influence du temps de réaction sur les rendements en AL à 260°C	31
Figure 4.5 : Chromatogramme HPLC conversion du glucose avec Ca(OH) ₂ (290°C, 5 min)	32
Figure 4.6 : Chromatogramme HPLC conversion de la cellulose avec Ca(OH) ₂ (290°C, 5min).....	33
Figure 4.7 : a) Influence du temps de réaction sur les rendements en méthyl lévulinate avec 0,02 M d'acide sulfurique. b) Influence de la concentration en acide sulfurique de réaction sur les rendements en méthyl lévulinate avec 2 h de réaction	38
Figure 4.8 : Chromatogramme HPLC conversion des boues avec Ca(OH) ₂	39
Figure 4.9 : Mécanismes d'estérification en catalyse acide de l'acide lactique avec l'éthanol.....	42
Figure 4.10 : a) Photo du montage de distillation de l'ester d'acide lactique. b) Structure du méthyl 2- hydroxybutanoate, composé identifié par GC-MS.....	43

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Propriétés physico-chimiques de l'acide lactique.....	4
Tableau 2.1 : Rendements en acides organiques avec NaOH ²⁰	15
Tableau 2.2 : Rendements des différents acides en milieu alcalin et présence d'urée ²¹	18
Tableau 4.1 : Résultats de calcination.....	35
Tableau 4.2 : Rendements en acides organiques.....	40

LISTE DES ABRÉVIATIONS

AL : acide lactique

NaOH : hydroxyde de sodium

Ca(OH)₂ : dihydroxyde de calcium (hydroxyde de calcium)

MeLe : méthyl lévulinate

PLA : acide polylactique

Pt/C : platine sur charbon

HMF : hydroxyméthylfurane

Pb(II) : plomb II

KOH : Hydroxyde de potassium

% (wt) : pourcentage massique

AGU : unité anhydroglucose

R : réductrice

NR : non réductrice

M : mol/L

HPLC : Chromatographie en phase liquide à haute performance

RID : Détecteur par mesure de l'indice de réfraction

CO₂ : dioxyde de carbone

GC-MS : Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

H₂SO₄ : acide sulfurique

MeOH : méthanol

GC-FID : Chromatographie en phase gazeuse avec détecteur à ionisation de flamme

CaCO₃ : carbonate de calcium

LC-MS : Chromatographie en phase liquide couplée avec un spectromètre de masse

THA : tri-n-hexylamine

v/v : volume/volume

CHAPITRE 1. INTRODUCTION

1.1. Mise en contexte et problématique

En 2020, le gouvernement québécois interdira l'enfouissement de matières organiques putricides; ces déchets devront donc être recyclés, compostés ou valorisés.¹ De plus, les prix d'épandage des boues de désencrage augmentent régulièrement et cette nouvelle loi renforcera vraisemblablement cette tendance. Cette matière première représente un coût pour l'entreprise, qui doit déboursier ~25\$ par tonne pour une production annuelle de 400 000 t. Synthétiser des produits à valeur ajoutée permettrait de compenser cette perte de 10 millions de dollars. Les boues ont une valeur énergétique modeste et leur haut taux d'humidité (50%) en fait un combustible médiocre.² Dans un premier temps, l'origine et la composition des boues de désencrages seront détaillées. S'ensuivra une description de la molécule finale visée, soit l'acide lactique. Enfin les objectifs fixés et les contributions envisagées lors de ce projet seront proposés.

1.1.1. Les boues de désencrage

Le procédé de désencrage se fait généralement en quatre étapes : mise en suspension des vieux papiers ou trituration, décrochage de l'encre, dispersion et élimination des particules d'encre.³ Certaines modifications peuvent être apportées au système, selon le type de vieux papiers que l'on veut désencrer et l'utilisation qui sera faite de la pâte désencrée. Cependant, aucune de ces quatre étapes ne peut être éliminée. Chacune des étapes du désencrage produit des rejets. Les boues représentent environ 95% du volume des rejets et proviennent principalement des étapes de flottation, de lavage-épaississage et de clarification. Ces dernières étapes permettent de laver et concentrer les fibres de cellulose. Les boues sont composées à 50% d'eau, 25% de résidus inorganique et 25% de matière organique. Les résidus inorganiques sont principalement constitués de carbonate de calcium mais on y retrouve également des traces de kaolin et de certains métaux lourds. La matière organique est quant à elle principalement constituée de fibres cellulosiques qui constituent le matériel valorisable.

1.1.2. L'acide lactique

L'acide lactique est un acide organique présent dans de nombreux processus biologiques. Dans la nature, l'acide lactique se retrouve dans le lait comme son nom l'indique mais aussi dans les muscles, le vin ou d'autres aliments comme les fruits et les légumes. Le marché de l'acide lactique est essentiellement lié à l'industrie alimentaire et à celle des bioplastiques (ex : PLA).⁴ De plus, il est utilisé dans la synthèse de solvants verts, entièrement biodégradables. À l'échelle industrielle, l'acide lactique est principalement produit via la fermentation bactérienne (procédé biotechnologique). Cependant, ces dernières années, de nombreuses recherches sur des procédés chimiques permettant sa production ont été effectuées. L'acide lactique est produit à partir du glucose ou de la cellulose et d'une base forte et/ou d'un cation. La **figure 1.1** met en évidence l'intérêt commercial de l'AL. En effet, celui-ci est une molécule plateforme débouchant sur de multiples produits, tels que les PLA, l'acide acrylique ou pyruvique.⁵

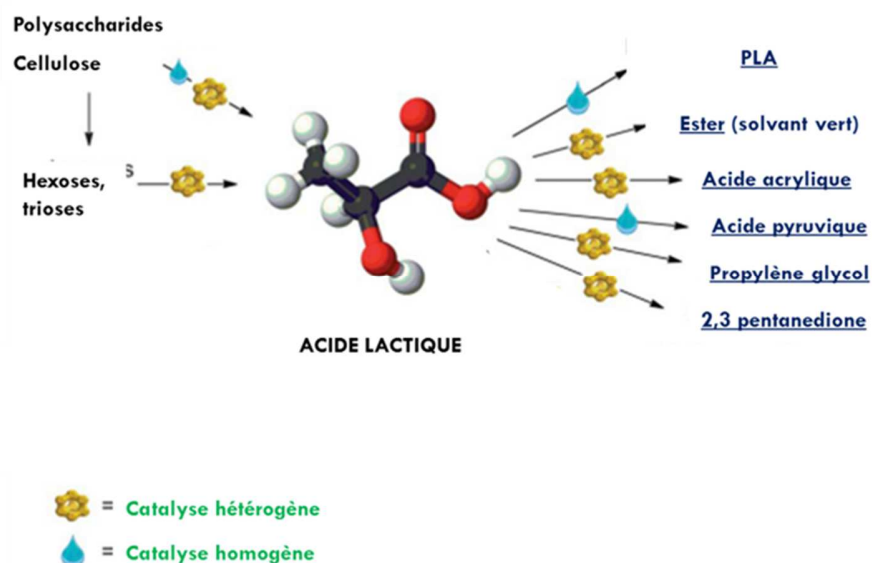


Figure 1.1 : Différents débouchés industriels de l'acide lactique⁵

Aussi nommé acide 2-hydroxypropanoïque (IUPAC), l'acide lactique est un acide alpha hydroxylé, dont la formule brute est $C_3H_6O_3$.



Figure 1.2 : Structures moléculaires des énantiomères d'acide lactique

L'AL présente un centre chiral, il est donc possible de le retrouver sous forme de deux énantiomères, soient le L(–)-acide lactique (S) et le D(+)-acide lactique (R) (**figure 1.2**). L'acide lactique est soluble dans l'eau, son pKa est de 3,9. La **figure 1.3** illustre l'équilibre acido-basique de l'acide lactique dans l'eau. À pH 7 l'équilibre est déplacé vers la droite. À pH physiologique un acide carboxylique est donc sous forme déprotonée et forme un sel avec un cation.

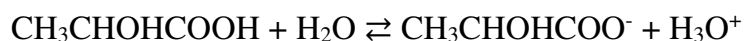


Figure 1.3 : Équilibre acido-basique de l'acide lactique dans l'eau

Les propriétés physico-chimiques pertinentes de l'acide lactique sont résumées dans le tableau 1. Il est important de noter qu'il y a de grandes différences entre un mélange énantiomériquement pur et un mélange racémique (ex : les points de fusion sont respectivement de 53 et 17 °C). L'acide lactique est commercialisé en solution aqueuse avec des concentrations massiques variant entre 20 et 90%. L'AL possède une fonction alcool et une fonction acide carboxylique et peut par conséquent s'auto-estérifier et être présent sous forme d'oligomères (**figure 1.4**). En favorisant cette estérification, de grandes chaînes polymériques peuvent être créées et ainsi former les PLA. ⁴

Tableau 1.1 : Propriétés physico-chimiques de l'acide lactique

Propriétés	Unités (conditions)	Isomères ou concentration	Données rapportées
Point de fusion	°C	L ou D	52,7-53,0
		racémique	16,4-18
Point d'ébullition	°C (à 1,87 kPa)	L ou D	103
		racémique	122
Densité solide	g.mL ⁻¹ (à 20°C)	-	1,33
Densité liquide	g.mL ⁻¹ (à 20°C)	20 wt%	1,057
d'une solution aqueuse		88,6 wt%	1,201
pK _a	n/a	racémique	3,79-3,86
		L ou D	3,73

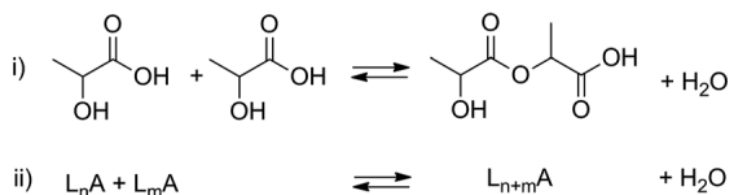


Figure 1.4 : i) Formation réversible d'un dimère d'acide lactique. ii) Estérification d'oligomères⁵

1.1.3. La transformation hydrothermale

L'acide lactique peut être obtenu à partir de fibre cellulosique en catalyse basique. La composition des boues nécessite un catalyseur compatible avec les nombreuses impuretés inhérentes à ce substrat et incluant un fort taux de carbonate de calcium. Chaque paramètre peut être optimisé dans l'optique d'augmenter les rendements ou la viabilité économique du procédé.⁶

1.2. Objectifs et contributions

La ligne directrice du projet est de valoriser les boues de désencrage par transformation chimique de la cellulose s'y trouvant. Comme la cellulose est un polymère répétitif de cellobiose (deux unités de glucose), une étude modèle sur le glucose a été originalement envisagée afin de segmenter les réactions mises en jeu et ainsi mieux comprendre les liens entre chaque étape. Les enseignements tirés de cette étude seront appliqués à l' α -cellulose cristalline avant d'entamer les essais sur les boues de désencrage. La conversion de la cellulose représente un défi majeur de ce projet. Alors que la catalyse acide permet des conversions élevées de cellulose, la catalyse basique permet en général de moins bonnes conversions, tel que rapporté dans le **chapitre II** de l'état de l'art. À cause de la teneur en CaCO_3 des boues, la catalyse acide ne peut être utilisée car le catalyseur réagirait avec la base faible.

Le premier objectif (A) de ce projet est de déterminer les chemins réactionnels et de comprendre les facteurs critiques influençant la transformation du substrat vers l'acide lactique. Cette partie comprend l'étude sur le glucose et la cellulose commerciale. L'objectif B est la production d'acide lactique à partir des boues de désencrage. Pour ce faire, l'optimisation des différents paramètres réactionnels doit être effectuée et implique aussi le développement de techniques analytiques fiables et reproductibles. L'objectif C est de défricher et d'explorer les méthodes de purifications afin de choisir la plus appropriée. Le mémoire comporte une partie « état de l'art » où les mécanismes de transformations des trioses, hexoses et cellulose en acide lactique sont rapportés. Celle-ci se limite aux catalyses en milieu alcalin ou neutre. Les méthodologies envisagées pour les expériences et les techniques analytiques seront développées par la suite. L'analyse des résultats et la discussion constituent le cœur de ce mémoire qui se finira par une conclusion résumant les apports des recherches et les perspectives du projet.

CHAPITRE 2. ÉTAT DE L'ART

La revue de littérature résume les principaux articles traitant de la conversion de la cellulose en acides organiques ainsi que de la production d'acide lactique à partir d'hexoses et trioses. La production industrielle d'acide lactique provient actuellement de la fermentation de certains micro-organismes à partir de sucres simples. C'est pourquoi un résumé du procédé biotechnologique est également rapporté. Bien que des traitements enzymatiques existent pour dépolymériser la cellulose en sucres permettant par la suite de les fermenter, ceux-ci demeurent extrêmement coûteux. De plus, les micro-organismes sont incapables de survivre avec un substrat tel que les boues de désencrage. Néanmoins, il est intéressant de se faire une idée du procédé et d'en tirer des éléments clés qui permettront d'effectuer une étude comparative avec le procédé proposé dans ce mémoire. En effet, les opérations de purification ou d'acidification peuvent être similaires. La revue littéraire est organisée chronologiquement en fonction des objectifs de ce projet de recherche, allant des structures les plus simples aux structures plus complexes, c'est-à-dire des trioses vers la cellulose en passant par la transformation des hexoses, ce qui permet une analyse étape par étape facilitant la compréhension. Les mécanismes réactionnels sont aussi discutés en lien avec les principaux défis concernant la conversion de la cellulose.

2.1. Production industrielle d'acide lactique par fermentation bactérienne

La **figure 2.1**, résume les différentes étapes menant à la production d'AL. Le glucose et le sucrose sont les principaux substrats utilisés pour la fermentation anaérobie. Il y aurait cependant un grand avantage économique à utiliser de la cellulose comme matériel de départ, assumant que l'hydrolyse deviendrait économiquement favorable. Des souches de bactéries comme *Lactobacillus delbrueckii* ou *L. amylophilus* sont généralement utilisées dans ces procédés.⁷ Les fermentations peuvent être effectuées en continu ou semi-continu. Une étape d'acidification permet par la suite de transformer le lactate en acide lactique. Ce dernier entre ensuite dans le processus de purification : filtration, évaporation, estérification et hydrolyse (**figure 2.1**). En général le L-AL est produit de façon stéréospécifique par les microorganismes. Cependant certaines souches modifiées génétiquement peuvent produire de D-AL. Malgré les efforts des dernières années pour optimiser la fermentation, plusieurs désavantages demeurent :⁸

- Les produits de départ (les sucres) sont relativement dispendieux par rapport au prix de l'AL.

- Près d'une tonne de gypse est produite par tonne d'acide lactique.
- Dans le cas particulier du projet, les traces de métaux lourds et la forte concentration ionique empêcheraient le développement de microorganismes.

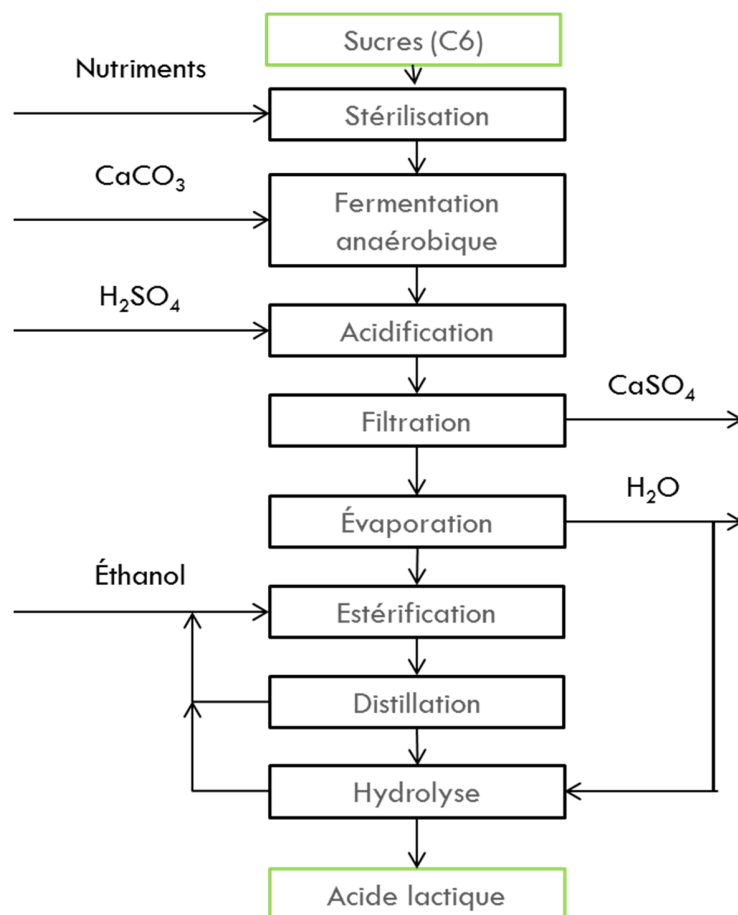


Figure 2.1 : Schéma du procédé biotechnologique de production de l'AL

Les polymères PLA produits à partir d'un mélange racémique possèdent d'excellentes propriétés comme le rapporte Tsuji et son groupe de recherche.⁹ Il y a donc un grand intérêt à développer des procédés chimiques afin de produire de l'acide lactique à partir des carbohydrates, et particulièrement de la cellulose.

2.2. Conversion des trioses en AL

L'acide lactique est obtenu avec de bons rendements à partir des trioses, par exemple, avec le pyruvaldéhyde où les rendements sont supérieurs à 90%.¹⁰ Les trioses sont convertis en acide lactique avec de meilleurs rendements que les hexoses comme illustré dans la **figure 2.2**. En effet, le produit final

est obtenu en moins d'étapes, permettant d'émettre l'hypothèse que le clivage permettant de passer de C-6 à C-3 (rétro-aldol) est une étape déterminante.¹¹

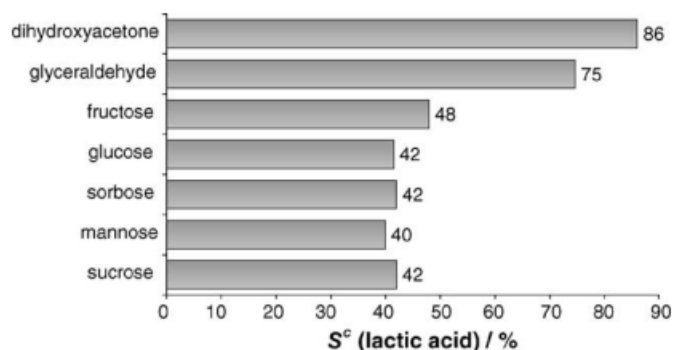


Figure 2.2 : Sélectivité de réaction en fonction du substrat¹⁰

La figure 2.2 indique que les hexoses sont convertis aux alentours de 40% (wt) alors que les trioses produisent de l'acide lactique au-delà de 75% (wt). D'autres études rapportent de forts taux de conversion de trioses en acide lactique, notamment à partir du glycérol ou du pyruvaldéhyde.¹² Des procédés en continu ont même été développés.¹³ Une revue complète, proposée par Dusselier et al., rapporte les études sur de nombreux catalyseurs ainsi que les études paramétriques.⁵

Les boues de désencrage sont un substrat assez différent des trioses, c'est pourquoi la conversion de ces derniers ne sera pas plus détaillée dans ce mémoire. Néanmoins, la transformation des trioses permet de comprendre les étapes finales de formation de l'acide lactique. Les chemins réactionnels du glucose vers l'acide lactique sont décrits dans le prochain paragraphe.

2.3. Production d'acide lactique à partir d'hexoses

Bicker et ses collaborateurs rapportent la formation d'acide lactique à partir de glucose dans l'eau (300 °C, 25 MPa) en présence de cations divalents.¹⁰ Dans ces conditions, de nombreuses réactions s'effectuent simultanément et en parallèle. L'ajout de sulfate de zinc (ZnSO_4) permet de favoriser sélectivement la formation d'acide lactique. Le mécanisme réactionnel suggéré est une réaction de rétro-condensation aldolique (passage d'un composé C-6 à C-3) suivie d'une réaction du type Cannizzaro, soit la migration intramoléculaire d'un atome d'hydrogène. Les recherches de Bicker et al. suggèrent que la température et le temps de réaction sont des paramètres très importants dont une petite variation influence grandement les rendements. Les meilleurs rendements en acide lactique rapportés pour cette étude utilisant le glucose comme substrat sont de 42%. Cette étude est l'un des articles de référence dans le domaine de par sa construction, ses nombreux paramètres d'optimisation et les catalyseurs testés. La **figure 2.3** illustre les chemins réactionnels proposés par Bicker et al. Le passage du pyruvaldéhyde en acide lactique est catalysé par le cation divalent, de même, l'isomérisation du glucose en fructose est également favorisée par la présence de cation divalent. Le glycéraldéhyde et le propène triol sont générés après la réaction de rétroaldol. Ces deux produits sont à l'équilibre, mais la formation du glycéraldéhyde est favorisée, selon le principe d'équilibre cétoénolique. Plusieurs étapes de tautomérie mènent à la formation du pyruvaldéhyde : 1) L'attaque nucléophile d'un hydroxyle produit un intermédiaire complexé avec le cation, ici le calcium, qui favorise sa formation. 2) L'hydrogène migre ensuite sur la cétone qui, après une étape de prototropie, forme le lactate de calcium. 3) Après réaction acido-basique, le lactate est protonné pour donner de l'AL.

Il a été démontré par Jin et ses collaborateurs que pour éviter la dégradation de l'acide lactique, la concentration maximale de NaOH tolérée est de 2,5 M, les rendements sont alors de 27%.¹⁴ L'utilisation de dihydroxide de calcium ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) produit des rendements de 20%. Néanmoins, ces études rapportent les résultats d'essais effectués sur une plage de température restreinte et laissent place à une meilleure optimisation paramétrique (voir section résultats). Une revue générale de conversion de la biomasse en acide lactique grâce à une réaction hydrothermale a été rapportée par Ling et ses collaborateurs.¹⁵ Dans cet article, de nombreux cations divalents ont été utilisés comme catalyseurs et la transformation du glucose avec du cobalt Co(II) fournit le rendement en acide lactique le plus élevé (10%).

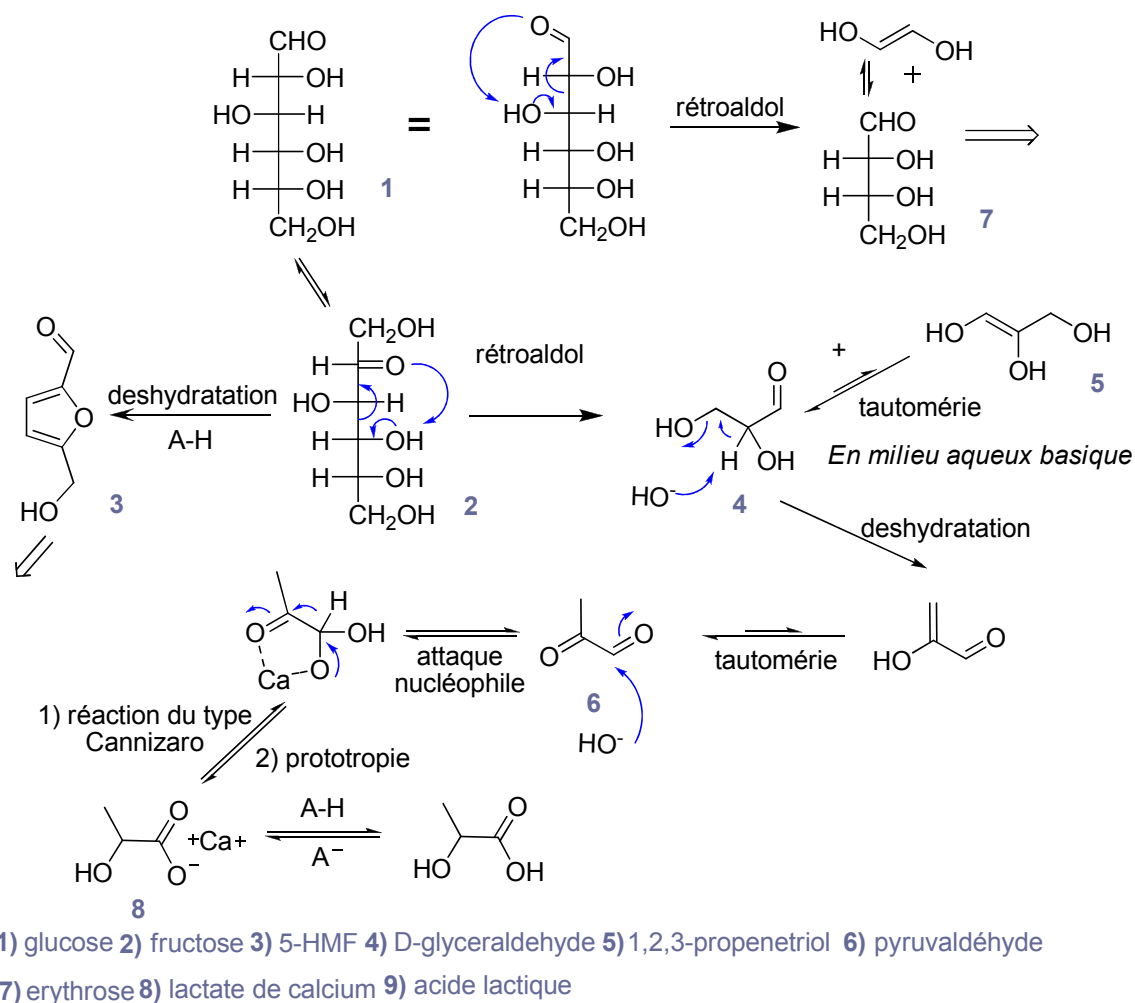


Figure 2.3 : Chemins réactionnels pour la transformation du glucose en acide lactique

Wang et son équipe de recherche rapportent des rendements supérieurs en utilisant du plomb (II) (Pb(II)) comme catalyseur.¹⁶ La réaction de dégradation du glucose et de la cellulose s'effectue en milieu légèrement basique. Les résultats rapportés dans cet article dépassent les 50% de conversion en acide lactique à partir de la cellulose cristalline et les 80% à partir du glucose. La présence de plomb favorise grandement le chemin de synthèse vers l'acide lactique. L'étude de la température est illustrée par la **figure 2.4** (b). À 170°C la conversion est optimale malgré qu'il est possible d'observer des traces de glucose ainsi qu'un faible pourcentage d'hydroxyméthyl furane (HMF). Sans le plomb (**figure 2.4** (a)) il n'y a pas formation d'AL, quelle que soit la température.

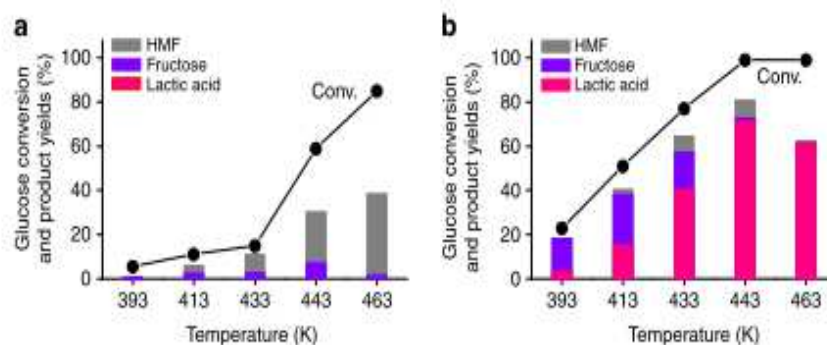


Figure 2.4: Influence de la température sur la conversion du glucose a) en l'absence et b) en présence de plomb(II).¹⁶

Les hydrotalcites permettent également de produire de l'AL à partir de monosaccharides. Ces derniers sont des catalyseurs hétérogènes activés à haute température. Ces systèmes combinent la catalyse basique et l'oxydation avec du platine sur charbon activé (Pt/C). La conversion du glucose est de 45% (wt) en AL et 45% en acide gluconique. Sans Pt / C, 55% (wt) de AL a été formé, mais le restant des produits a été dégradé. La conversion du glucose avec de l'aluminium fonctionnalisé avec du KOH et sans solvant mène à des conversions de 75% (wt) en AL.¹⁷ D'autres systèmes réactionnels utilisant des catalyses hétérogènes ont été étudiés, en 2010, par Holm et al. Les auteurs font état de 64% (wt) de conversion du sucrose (saccharose) directement en méthyl lactate dans le méthanol. Les zéolithes β -Sn sont utilisés comme catalyseur à 160°C et aucune perte d'activité n'est observée après 6 cycles consécutifs. Le rendement est de 40% (wt) avec le glucose comme substrat.¹⁸

Huang et al. ont conçu un système réactionnel impliquant des solvants ioniques, qui favorisent la formation d'AL à partir de glucose.¹⁹ Les auteurs affirment que ce système est respectueux de l'environnement car le solvant peut être en grande partie récupéré. Les liquides ioniques sont, dans ce cas, de grandes chaînes aliphatiques hydrophobes terminées par une partie polaire, soit un sel d'ammonium. Les performances catalytiques de différentes bases hétérogènes ont été évaluées dans ces solvants ioniques. La conclusion en découlant est qu'à la fois la température et le temps de réaction affectent le rendement en acide lactique. Les travaux démontrent un rendement élevé (97%) d'acide lactique avec $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dans les conditions de réaction optimisées soit avec la plus grande concentration en base testée dans cet article. La **figure 2.5** montre que le pic de rendement est obtenu après 60 min de réaction à 87°C.

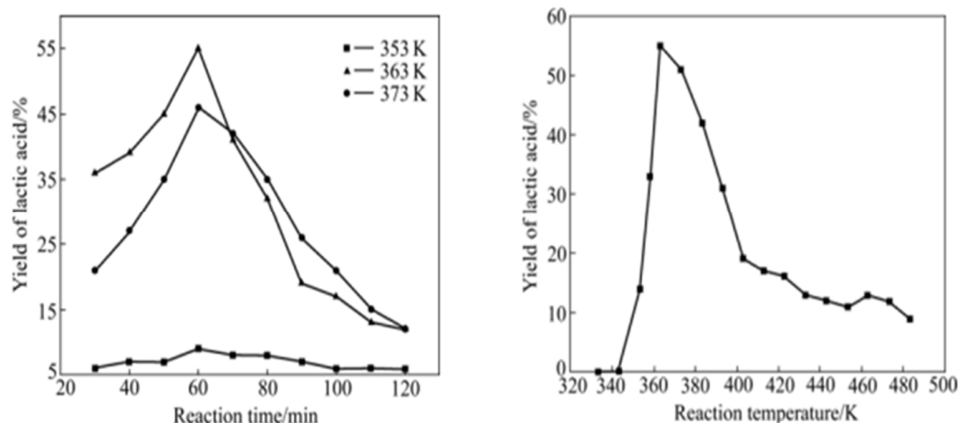


Figure 2.5 : Influence du temps de réaction et de la température sur le rendement en acide lactique dans un solvant ionique avec le glucose comme substrat et $\text{Ca}(\text{OH})_2$ comme catalyseur¹⁹

La conversion de la cellulose en AL est relativement différente de celle du glucose, notamment à cause du bris de la liaison éther β -1-4 qui lie les monomères de glucose. La cellulose est connue pour pouvoir être dégradée en milieu acide et donner des acides organiques tels que l'acide formique et l'acide lévulinique.²⁰ Cependant, en catalyse basique, la cellulose est plus réfractaire, induisant des conversions nettement inférieures. Le prochain chapitre rapporte les efforts effectués afin d'améliorer les conversions et les concentrations de produits formés.

2.4. Conversion de la cellulose en AL

La cellulose est le polymère le plus abondant sur terre représentant environ 50% de la biomasse produite par les végétaux à raison de 50 à 100 milliards de tonnes par an. Elle est le principal constituant de la paroi cellulaire des plantes et du bois (jusqu'à 95% (wt) dans les fibres de coton et de 40 à 55% (wt) dans le bois). La cellulose est un polysaccharide de la série des β -D-glucanes.

Le cellobiose constitue le motif répétitif de la cellulose. Il est constitué de deux β -D-glucopyranoses (unité anhydroglucose ou AGU) en conformation chaise et liés par une liaison glycosidique. La structure de la cellulose est linéaire contrairement à celle de l'amidon où les monomères de glucoses sont liés par des liaisons alpha. L'extrémité réductrice du polymère correspond à l'unité AGU dont le carbone anomérique n'est pas liée à une autre unité glucidique. Il existe un équilibre entre la forme hémiacétale et la forme aldéhyde réductrice minoritaire. L'unité glucose située à l'autre bout de la chaîne cellulosique est appelée extrémité non-réductrice car le carbone anomérique est engagé dans une liaison glycosidique. De ce fait, il ne peut pas y avoir d'équilibre entre la forme hémiacétale et la forme aldéhyde. Certaines réactions de dégradation commencent par l'extrémité réductrice.²¹

La cellulose possède des régions cristallines et des régions amorphes. Les liaisons hydrogènes sont beaucoup plus nombreuses dans la première la rendant moins accessible et moins réactive aux différentes transformations.

Les mécanismes de dépolymérisation en milieu basique sont proposés **figure 2.6**. L'étape clé est l'élimination 1,4 brisant la liaison osidique β -1,4. Celle-ci mène à la libération d'hexose, ces derniers sont convertis en acides organiques. L'élimination se produit parmi de nombreux équilibres tautomériques qui peuvent nuire à la libération du monosaccharide.

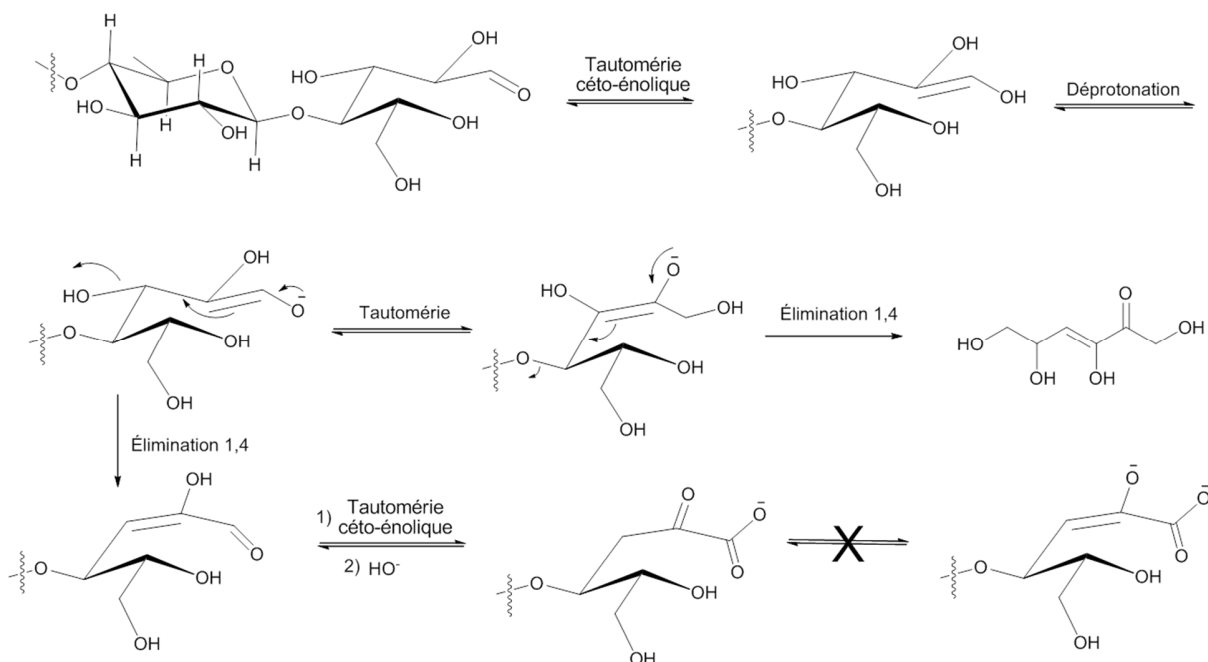


Figure 2.6 : Mécanismes de dépolymérisation de la cellulose en milieu basique

Comme mentionné dans l'article de Wang, le Pb(II) permet la conversion de plus de 80% du glucose et de plus de 50% de la cellulose.¹⁶**Erreur ! Signet non défini.** Cependant dans ces recherches, la cellulose utilisée est prétraitée par une déstructuration mécanique. Cette opération est dispendieuse pour un procédé industriel et c'est pourquoi elle n'a pas été exploitée dans ce projet et que d'autres avenues ont été privilégiées.

Plusieurs articles rapportent l'utilisation de NaOH en présence, ou non, de sels de métaux. Krochta et ses collaborateurs ont publié en 1987 un autre article de référence sur l'hydrolyse basique de la cellulose.²² Utilisant NaOH comme catalyseur, la conversion de matériel cellulosique varie entre 46% et 40% en acides organiques (280°C) et entre 20 et 15% pour l'acide lactique (tableau 2). Les bilans de masse rapportés sur les produits ne dépassent pas 60%. Les auteurs ne donnent pas de précision quant à la matière résiduelle / carbone restant.

Tableau 2.1 : Rendements en acides organiques avec NaOH ²²

Acides organiques	Rendements %			
	Amidon	Cellulose	Paille	Glucose
Formique	13	13,3	9,7	5,4
Acétique	1,8	1,6	3,6	3,4
Glycolique	5,7	4,7	4,9	4,8
Lactique	19,8	18,1	15,3	36,1
2-hydroxybutirique	2,5	2,9	5,2	1,1
2-hydroxyisobutirique	2	1,7	1,6	0,9
2-hydroxyvalérique	1,6	1,5	0,6	0
Total	46,4	43,8	40,9	51,7

Gao fait état de l'obtention de 40% d'acide lactique et 20% d'acide formique avec une concentration en NaOH de 3,0 mol/L à 483K pendant 30h.²³ La cellulose est prétraitée en milieu basique avant sa dégradation hydrothermique. Cependant, les rendements sont très variables selon le type de biomasse utilisée (**figure 2.7**).

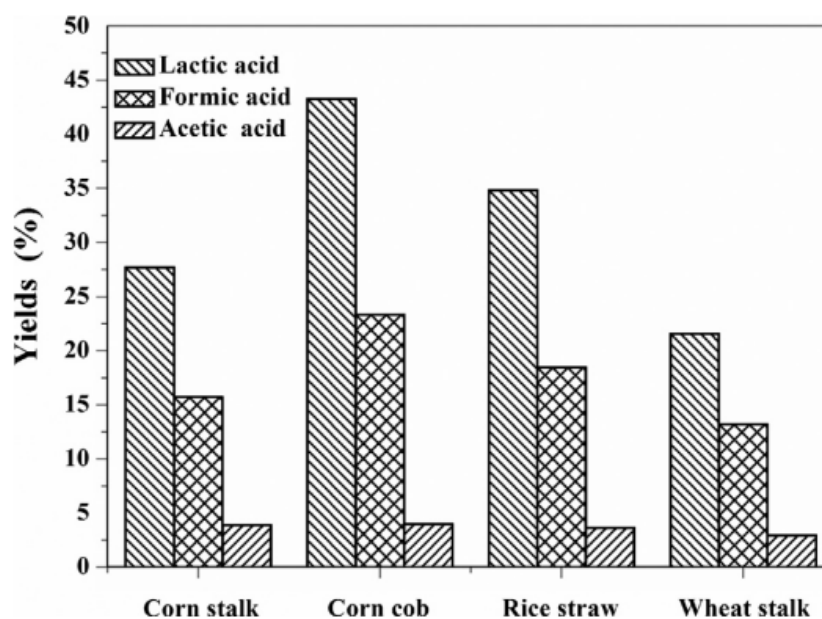


Figure 2.7 : Influence de la source de la biomasse sur les rendements et la distribution des acides organiques²³

Sanchez et al. rapportent 45% de conversion de la cellulose issue du maïs (**figure 2.8**). Les conditions optimales sont de 0,7 M d'hydroxyde de calcium, pendant 30 min à 300°C. Une concentration extrêmement précise de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ permet d'obtenir des rendements optimaux. Néanmoins, la concentration en cellulose est trois fois moins importante que celle du catalyseur, ce qui reste un point négatif pour l'application de cette réaction à l'échelle industrielle.²⁴

Selon Wang, l'ajout de poudre de nickel permet d'obtenir 34% de rendement en acide lactique à partir d' α -cellulose.²⁵ Zhang et son équipe de recherche indiquent que les meilleurs rendements impliquant NaOH ne dépassent pas 15%, contrairement à certains articles précédents. Cependant, l'ajout de Zn/Ni/C permet l'augmentation des rendements jusqu'à 42%. L'importance de chaque catalyseur est expliqué grâce à une étude combinatoire (**figure 2.9**), mais l'étude ne fait pas de rapprochement mécanistique.²⁶

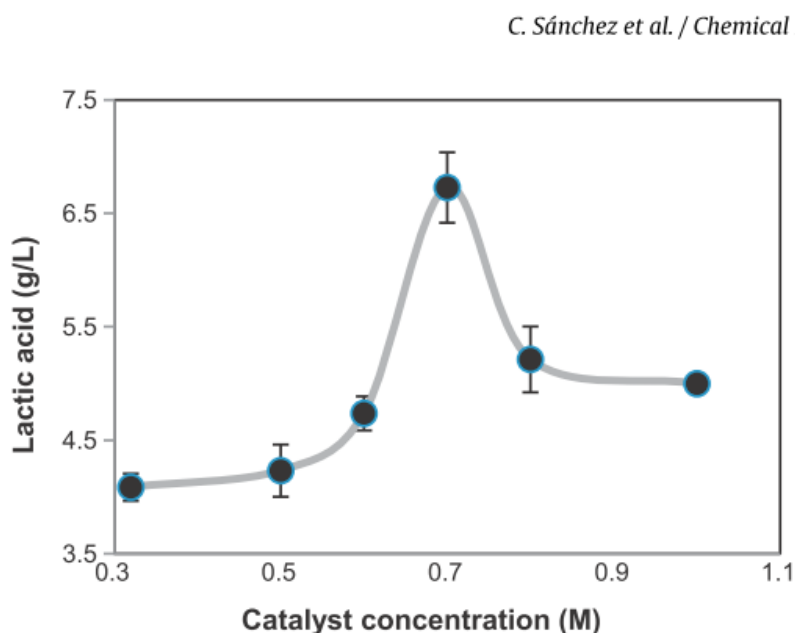


Figure 2.8 : Influence de la concentration en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ²⁴ sur la conversion de la cellulose en acide lactique

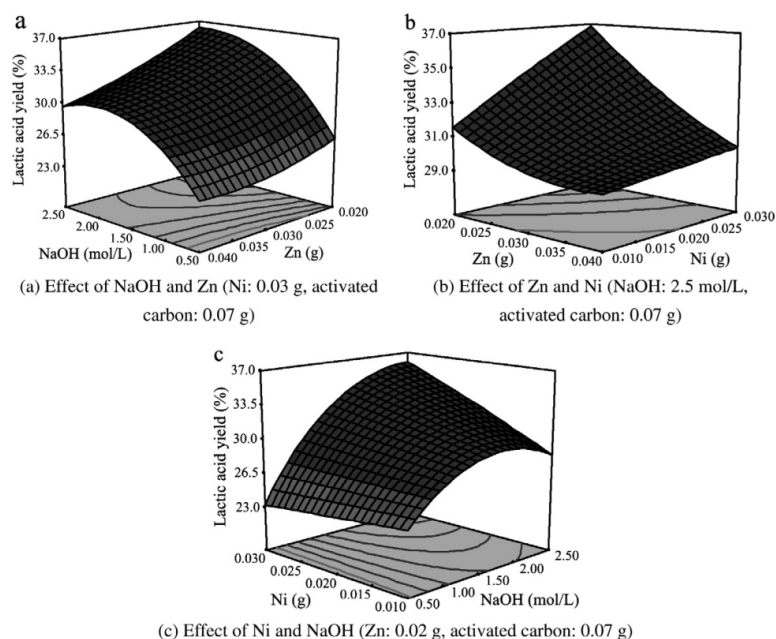


Figure 2.9 : Optimisation des rendements en acide lactique par l'effet combiné du Zn du Ni et du NaOH²⁶

Dans l'article de Kong, l'influence de différents métaux est à nouveau étudiée (comme Cr(III), Zn(II), Ni(II)...). Ces catalyseurs sont, selon les auteurs, susceptibles de favoriser la réaction de type Cannizzaro, dernière étape avant la formation de lactate. Néanmoins, les rendements ne dépassent pas 7% en acide lactique.¹⁵

En utilisant des triflates de lanthanide comme catalyseurs, d'excellents rendements en acide lactique sont rapportés : jusqu'à 89% de la cellulose est convertie en acide lactique.²⁷ La réaction optimale s'effectue à 240°C, sous pression d'azote. Une estimation du débit en AL pour un procédé en continu est estimée supérieure au procédé biologique. Le catalyseur peut être réutilisé au moins cinq fois. Cependant, celui-ci est relativement dispendieux et représente le facteur limitant. Sa récupération est aussi une opération coûteuse nécessitant l'utilisation de solvant organique comme l'éther diéthylique. D'autres essais avec des acides de Lewis comme $AlCl_3$ ont permis de récupérer jusqu'à 9% en acide lactique.²⁸

L'ajout d'urée combiné avec l'hydroxyde de sodium permet une nouvelle distribution des concentrations d'acides (**tableau 2.2**).^{23,29}

Tableau 2.2 : Rendements des différents acides en milieu alcalin et présence d'urée²³

température (°C)	AF(%)	AM(%)	AL(%)	AA (%)	Total (%)
160	5,2	15,9	5,8	5,6	32,4
180	9,6	14,1	5,9	4,4	34,0
200	12,3	20,9	11,8	9,5	54,5
220	16,7	20,2	15,7	11,5	64,1
260	35,1	9,3	10,1	10,0	64,6
280	37,4	12,1	15,1	16,6	81,1

AF : acide formique ; AM : acide malonique ; AL : acide lactique ; AA : acide acétique

L'état de l'art permet d'envisager les difficultés de convertir la cellulose. Les conversions plafonnent autour de 50% mise à part quelques exceptions. Les auteurs utilisent souvent des prétraitements sur la cellulose afin de la solubiliser et la rendre plus accessible aux catalyseurs. Ces prétraitements peuvent être réalisés avec des billes métalliques, du « cold-explosion » ou encore en immergeant la cellulose dans une solution fortement concentrée en NaOH (mercerisations).

2.5. Purification de l'acide lactique

2.5.1. Introduction

La purification de l'acide lactique est une partie essentielle de ce projet. Elle représente un grand défi quant à son optimisation car des coûts énergétiques non négligeables sont mis en jeu.³⁰ Pour remplir nos objectifs, plusieurs opérations de purification peuvent être envisagées :

- 1- L'extraction liquide-liquide
- 2- L'électrodialyse
- 3- La distillation réactive

2.5.2. Extraction

Les petits acides carboxyliques ($C < 5$) ont plus d'affinité pour la phase aqueuse que pour un solvant organique. Selon une étude du coefficient de distribution, aucun solvant organique usuel ne pourrait être utilisé afin d'extraire efficacement l'acide lactique d'une phase aqueuse. Une estimation du potentiel extractif de différents solvants est présentée dans la **figure 2.10** ci-dessous, cette dernière est rapportée des travaux de Weiser. L'acétate d'éthyle, surligné en jaune, est un solvant communément utilisé pour les extractions liquide-liquide en chimie organique. Son coefficient de distribution K est de 0,289, ce qui indique que l'acide lactique sera présent à plus de 70% dans la phase aqueuse. L'ajout d'additifs, tels des sels inorganiques, ne permet pas d'améliorer le ratio de distribution de l'acide lactique. Jung et al. ont démontré que l'ajout d'amine tertiaire dans la phase organique composée de butanol permet d'obtenir une meilleure distribution en faveur de la phase organique (**figure 2.11**). Il existe un effet synergique entre le butanol et la tri-*n*-hexylamine (THA) (1-butanol, $K = 1.4$, 1-butanol + THA, $K = 15.0$, THA, $K = 0.5$).³¹ Selon les auteurs, ce phénomène peut être dû à la plus grande stabilisation du complexe amine-acide qui résulte de l'action de solvant protique (alcool). En fonction de ce comportement, les auteurs ont proposé une méthode d'extraction par étape, où, dans une première étape, le butanol et l'eau sont enlevés comme un azéotrope et par distillation les acides carboxyliques non distillables sont récupérés. Dans une deuxième étape, l'acide est réextrait de la phase amine-acide (organique) avec une solution d'ammoniac aqueuse concentrée. La THA peut être séparée des autres composants par évaporation sous vide et être ensuite recyclée. Néanmoins les coûts en solvant et en énergie en font une opération difficile à réaliser à grande échelle.

Table I. Distribution Ratios of Lactic Acid between Water and Various Organic Solvents

C _w = concn. of solute in water phase, g./100 ml.				C _s = concn. of solute in organic phase, g./100 ml.				K = C _s /C _w			
Solvent	Temp., °C.	C _w	K	Solvent	Temp., °C.	C _w	K	Solvent	Temp., °C.	C _w	K
n-Butyl alcohol ^a	25.0	1.80	0.725	Ethyl acetate ^a	25.0	2.82	0.289	n-Propyl acetate	25.0	5.03	0.259
	25.0	3.12	0.721		25.0	5.03	0.259	n-Butyl acetate ^a	25.0	9.32	0.286
	25.0	6.40	0.780		25.0	14.23	0.264	±-Methyl amyl acetate	25.0	5.31	0.304
	25.0	9.57	0.810		40.0	5.31	0.304	Ethyl propionate	25.0	5.74	0.388
	40.0	3.48	0.775		54.5	5.43	0.114	n-Butyl lactate ^a (hydrolyzes rapidly)	25.0	5.45	0.107
	54.5	3.37	0.813		25.0	5.83	0.039		25.0	5.53	0.10
sec-Butyl alcohol (high soly.)	25.0	3.19	0.929		25.0	4.26	0.669		25.0	11.00	0.636
Isobutyl alcohol ^a	25.0	1.85	0.634		25.0	4.47	0.27		25.0	3.19	0.907
	25.0	3.28	0.630		25.0	5.16	0.092		25.0	5.78	0.028
	25.0	6.92	0.678		25.0	16.21	0.029		40.0	5.80	0.029
	25.0	10.20	0.714		25.0	5.85	0.026		25.0	5.97	0.009
n-Amyl alcohol ^a	25.0	2.20	0.418		25.0	5.02	<10 ⁻²		25.0	5.22	0.11
	25.0	4.37	0.418		25.0	5.22	0.11		25.0	5.69	0.04
	25.0	8.17	0.445		25.0	5.86	0.03		25.0	5.87	0.03
	25.0	12.04	0.468		25.0	5.98	<10 ⁻²		25.0	5.16	<10 ⁻²
Isomyl alcohol ^a	25.0	4.28	0.447		25.0	5.16	<10 ⁻²		25.0	5.94	<10 ⁻²
tert-Amyl alcohol	25.0	1.72	0.803		25.0	5.16	<10 ⁻²		25.0	5.16	<10 ⁻²
	25.0	3.42	0.813		25.0	5.94	<10 ⁻²		25.0	5.85	<10 ⁻²
	25.0	6.39	0.825		25.0	5.97	<10 ⁻²		25.0	5.18	<10 ⁻²
	25.0	9.54	0.844		25.0	4.64	0.29		25.0	5.33	0.108
	40.0	3.47	0.789		25.0	4.68	0.090		25.0	4.27	0.419
	54.5	3.48	0.775		25.0	12.04	0.461		25.0	4.20	0.480
n-Hexyl alcohol ^a	25.0	4.79	0.313		25.0	5.87	<10 ⁻²		25.0	4.03	0.530
2-Octanol ^a	25.0	5.15	0.195		25.0	5.82	0.039				
n-Octyl alcohol ^a (high visc.)	25.0	5.21	0.198								
	25.0	14.68	0.210								
	40.0	5.14	0.214								
	54.5	5.09	0.230								
Cyclohexanol ^a (high visc.)	25.0	3.93	0.378								
	25.0	11.06	0.618								
Phenol ^a (high soly.)	25.0	8.60	0.72								
Benzyl alcohol ^a (slow settling)	25.0	4.27	0.440								
	25.0	12.00	0.485								
Methyl isopropyl ketone	25.0	4.69	0.253								
Methyl isobutyl ketone ^a	25.0	2.71	0.113								
	25.0	5.40	0.116								
	25.0	10.05	0.123								
	25.0	15.05	0.130								
	40.0	5.37	0.130								
	54.5	5.33	0.138								
Methyl n-amyl ketone ^a	25.0	5.59	0.065								
Diethyl ketone	25.0	5.04	0.164								
Di-n-propyl ketone	25.0	5.74	0.048								
Ethyl n-butyl ketone	25.0	5.73	0.06								
Diisobutyl ketone ^a	25.0	5.87	0.023								
Cyclohexanone ^a	25.0	3.85	0.524								
Acetophenone ^a	25.0	5.46	0.109								

^a Data also reported by Leonard, Peterson, and Johnson (12) at temperatures ranging from 25° to 31° C.

Figure 2.10 : Tableau rapportant les coefficients de distribution de l'acide lactique entre phase aqueuse et phase organique³²

Acid	alcohol	amine-acid ratio (molar)	K	S	alcohol-amine ratio (molar)
lactic acid	1-butanol	0.3	1.6	7	75.2
		0.5	2.7	13	43.9
		0.7	4.2	19	37.4
		0.9	8.6	40	26.4
		1.1	15.8	84	19.3
		1.5	22.1	131	12.2
		2.0	19.7	141	9.0
		2.7	16.6	176	4.7

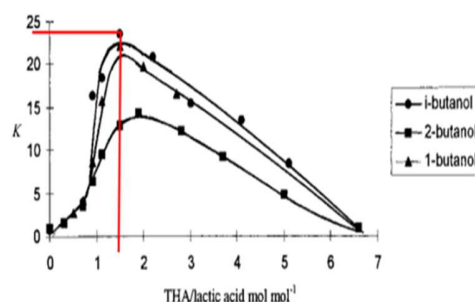


Figure 2.11 : Coefficient de distribution de l'acide lactique dans un mélange amine-alcool³³

2.5.3. Électrodialyse

L'électrodialyse est une opération dispendieuse car elle nécessite un apport énergétique élevé. De plus, les membranes coûtent aussi très cher. Cependant, cet investissement pourrait être rentable si le procédé s'effectue en continu et que la production augmente. Il s'agit d'un principe classique en électrodialyse

où les molécules chargées sont repoussées par les membranes de même signe et traversent celles de signes opposées. L'électrodialyse peut être mono- ou bi-polaire (**figure 2.12**).³⁴

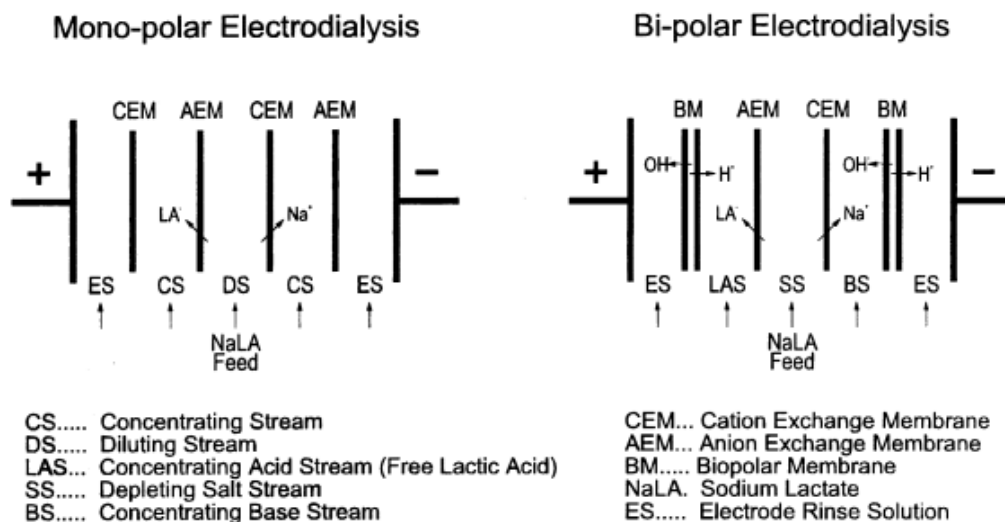


Figure 2.12 : Schématisation de l'électrodialyse Mono- et bi-polaire du lactate de sodium³⁴

En électrodialyse mono- ou bi-polaire, l'acide lactique est purifié par le principe d'osmose. La différence étant qu'en électrodialyse bipolaire l'hydroxyde de calcium serait complètement régénéré. La faible solubilité des calciums dans l'eau représentent le point noir de la méthode et compliqueront l'opération.³⁵

2.5.4. Distillation

Les industries alimentaires et des polymères ont besoin d'un acide lactique de grande qualité afin d'alimenter leurs procédés. La distillation est l'opération unitaire proposée qui permet de récupérer l'acide lactique avec le plus haut degré de pureté, c'est pourquoi elle sera privilégiée dans le cadre de ces travaux de maîtrise.

Comme l'acide lactique n'est pas distillable à pression atmosphérique, son point d'ébullition est trop proche de sa température de dégradation, une modification structurelle s'impose. L'estérification de l'acide lactique se fait à l'aide d'une résine solide acide. Une catalyse par l'acide sulfurique est plus rapide mais les pertes d'acides sont trop importantes et l'acide lactique récupéré contient un faible pourcentage de sulfate.

La distillation de l'acide lactique via son estérification est un procédé utilisé maintenant depuis plus de 70 ans, et ces dernières années les paramètres d'optimisation ont fait l'objet de recherches minutieuses. Les premières études ont été effectuées sur un montage simple : deux réacteurs surmontés de colonnes de distillation (un réacteur avec sa colonne forme une unité). La première unité effectue l'estérification alimentant la seconde en méthanol, eau et méthyl lactate. La seconde récupère le méthanol et le réinjecte dans la première.³⁶ Pour un tel montage, les travaux de Kim démontrent que 6 heures de temps d'opération est optimal pour récupérer l'acide lactique pur (**figure 2.13-i**).³⁷ Edreder et ses collaborateurs rapportent l'influence de différents paramètres sur une distillation batch (**figure 2.13-ii**).³⁸ Cette étude met en avant l'avantage d'ajouter plusieurs rebouilleurs au système, de façon à pouvoir combiner une plus grande pureté et une meilleure conversion dans un minimum de temps. Kamble et al. ont mis au point un système contenant plusieurs colonnes de distillation en série (**figure 2.13-iii**).³⁹ Il s'agit d'une distillation à contre-courant, environ 80% de l'acide lactique est transformé en méthyl lactate. L'hydrolyse est quant à elle totale et s'effectue sans catalyseur. L'équilibre est déplacé selon le principe de Le Chatelier et l'acide lactique récupéré est extrêmement pur (>99%).⁴⁰

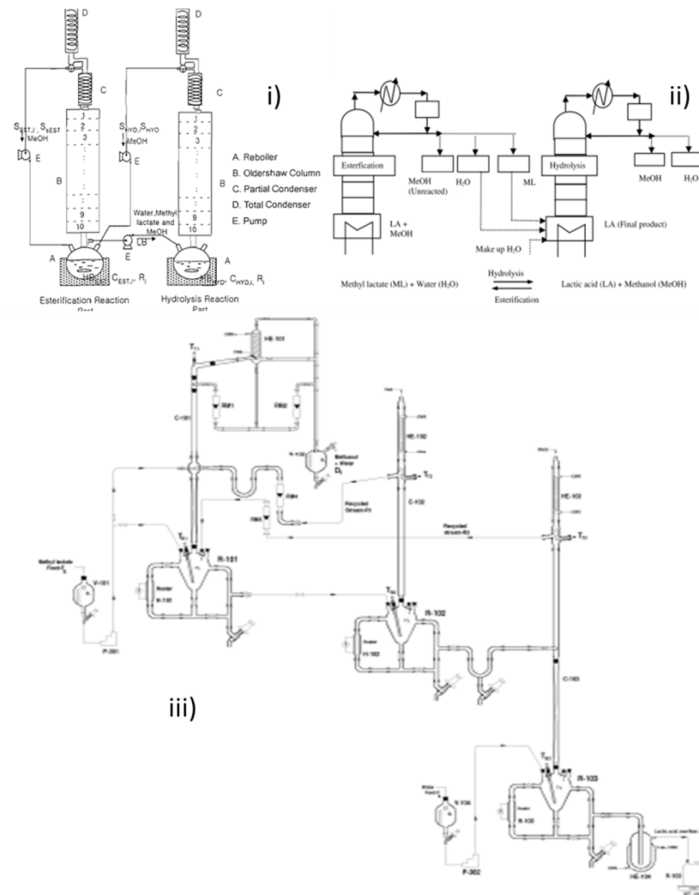


Figure 2.13: Montage de distillation réactive. i) selon les travaux de Kim.³⁷ ii) selon les travaux de Edreder.³⁸ iii) selon les travaux de Kamble.³⁹

CHAPITRE 3. MÉTHODOLOGIE

3.1. Protocole général

Les réactions ont été effectuées dans deux réacteurs Parr discontinus de 300 mL et de 600 mL. Les températures d'opération ont été variées entre 180 et 315°C et l'agitation est fixée à 300 rpm. Un filtre Whatman catégorie 1 est utilisé pour la filtration sur Büchner. L'analyse est effectuée sur chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) avec une colonne Rezex ROA-Organic Acid H+ de Phenomenex, à 60°C avec un débit de phase mobile de 0,6 mL/min (5 mN H₂SO₄). La calibration de l'acide lactique sur l'HPLC a nécessité plusieurs standards afin de s'assurer de la reproductibilité de la méthode. Les énantiomères d'acides lactiques ont été étalonnés ainsi que le mélange racémique. Des standards avec des degrés de pureté différents ont aussi été analysés par HPLC. Finalement, l'étalonnage a été effectué avec de l'acide D-lactique à 99% car celui-ci produit la réponse la plus forte au détecteur par mesure de l'indice de réfraction (RID).

Le procédé général est présenté ci-dessous (**figure 3.1**). L'alimentation est constituée des boues de désencrage et du catalyseur dilués dans l'eau à des concentrations inférieures à 100 g/L (concentration de cellulose). Le mélange est chauffé jusqu'à la température désirée, puis le mélange réactionnel est filtré. Dépendamment de la concentration en catalyseur, le gâteau de filtration peut être basique ou neutre. De même, celui-ci peut être récupéré pour catalyser une nouvelle réaction ou il peut être séché et calciné afin de connaître sa teneur en matière organique. La filtration s'effectue facilement et rapidement, les solides ne colmatent pas les pores et se récupèrent sous forme de poudre brunâtre. Le filtrat est acidifié si besoin. L'acidification peut être réalisée avec l'acide sulfurique (H₂SO₄), entraînant la formation de sulfate de calcium, un sel insoluble pouvant être récupéré par filtration. L'acidification peut aussi être effectuée avec du dioxyde de carbone (CO₂) gazeux, formant alors du carbonate de calcium lui aussi récupérable par filtration. Une fois acidifié entre pH 2 et 8, le filtrat peut être analysé par HPLC. Les rendements de réaction sont déterminés à cette étape du procédé.

L'étape suivante consiste en la purification des acides produits. La distillation est l'opération choisie, comme dans le cas des procédés biotechnologiques. Elle permet, grâce à l'effet conjugué de deux colonnes l'estérification et l'hydrolyse des acides organiques produits. Les esters peuvent être également séparés par distillation si désiré. Enfin, l'ester ou l'acide lactique peuvent être stockés.

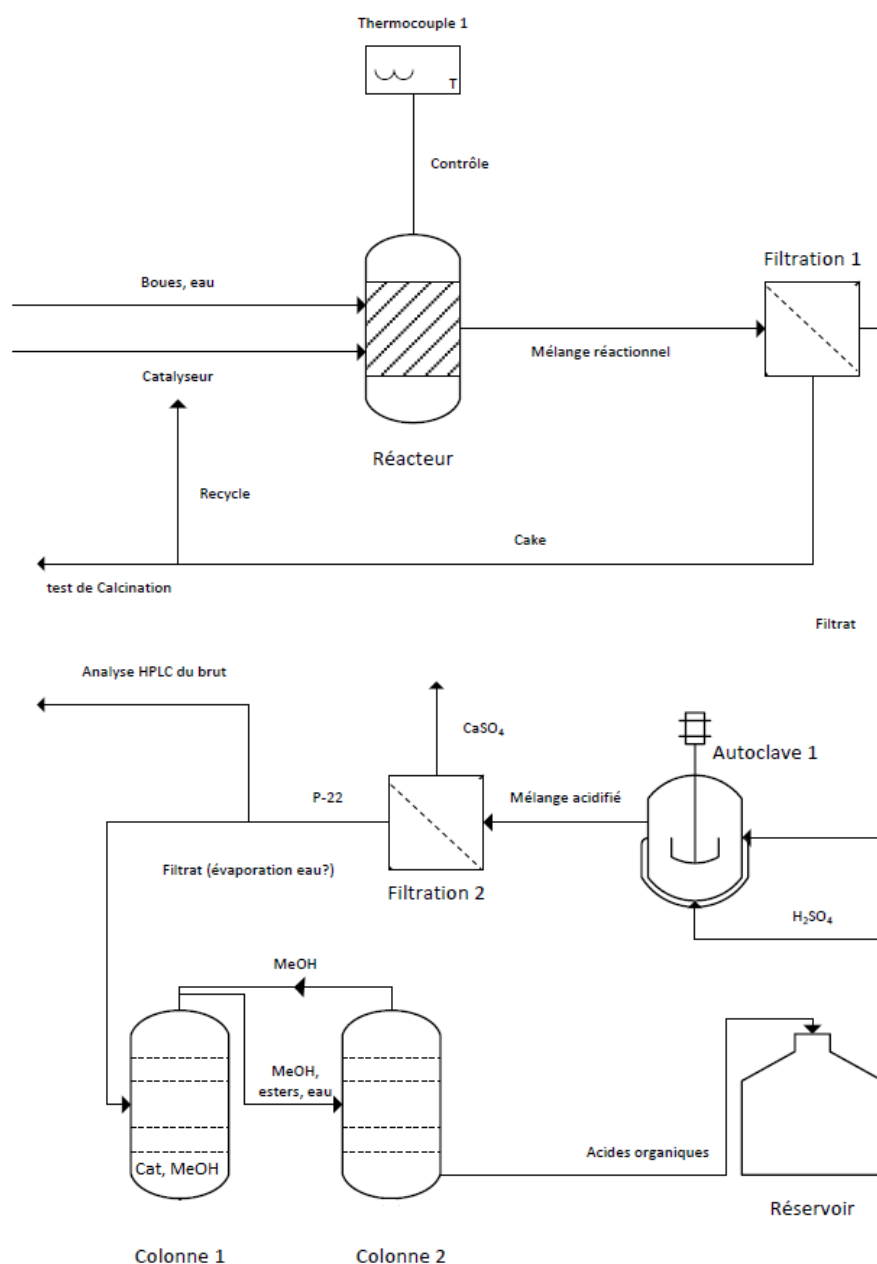


Figure 3.1 : Schéma du procédé de production d'acide lactique

3.2. Détermination de la matière organique dans les gâteaux de filtration

2,0 g d'échantillon sec sont introduits dans le four de calcination. La montée en température est de 2h30 jusqu'à 550°C. L'échantillon est par la suite maintenu pendant 5h à cette température, puis refroidi à température ambiante. La quantité de la matière organique est ensuite déterminée par gravimétrie.

3.3. Estérification du mélange réactionnel

Le filtrat est concentré sous pression réduite, avant l'ajout en excès de méthanol ou d'éthanol avec ratio 1/9 (v/v) (filtrat/solvant). L'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique ont été utilisés pour catalyser la réaction en concentration de 0,02 M. Le mélange réactionnel est porté à ébullition. Les produits formés sont caractérisés et quantifiés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS).

3.4. Conversion de la cellulose en méthyl lévulinate

Cette section n'a pas d'influence directe sur les résultats du mémoire mais peut être utile pour des travaux futurs. 1,0 g de cellulose et 1 mL d'une solution 2M d' H_2SO_4 sont ajoutés à 100 mL de méthanol (MeOH), le mélange est agité pendant 4 h à 190-200°C. Le mélange réactionnel est ensuite filtré et le filtrat analysé par chromatographie en phase gazeuse avec détecteur à ionisation de flamme (GC-FID).

3.5. Conditions GC-FID

3.5.1. Méthyl lévulinate

Le volume d'injection est de 1,0 μl et la température d'injection de 220°C. L'hélium est le gaz vecteur et la pression est 91,6 kPa. La température de la colonne est de 50°C et augmente de 10°C par minute jusqu'à 240°C où la température est maintenue pendant 3 minutes.

3.5.2. Esters d'acide lactique

Le volume d'injection est de 1,0 μl et la température d'injection de 200°C. L'hélium est le gaz vecteur et la pression est 100 kPa. La température de la colonne est de 50°C et augmente de 10°C par minute jusqu'à 220°C où la température est maintenue pendant 3 minutes.

CHAPITRE 4. RÉSULTATS

4.1. Étude modèle sur le glucose

4.1.1. Choix du catalyseur

Le premier mandat était d'optimiser la conversion du glucose en acide lactique. Pour ce faire, des études de catalyseur, de température, de concentration en substrat ainsi que du temps de réaction ont été réalisées. La transformation du glucose en acide lactique a été testée en milieu basique et/ou en présence d'un acide de Lewis (ex : cation divalent).

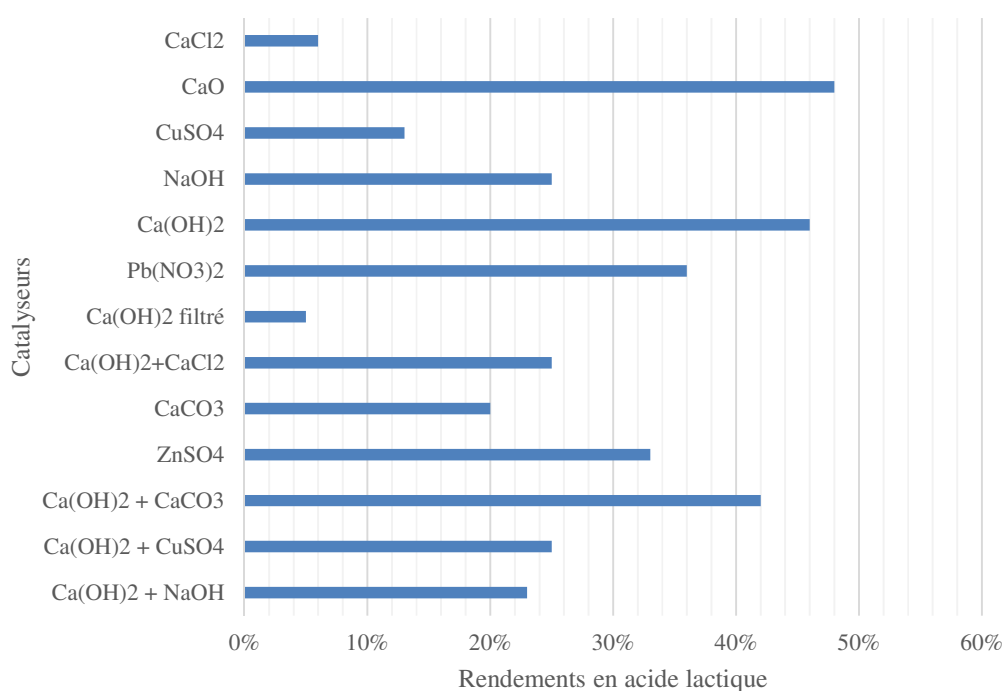


Figure 4.1 : Influence du catalyseur sur les rendements en acide lactique. Conditions de réaction : concentration en glucose de 100g/L, concentration en catalyseur (100 ou 150%wt)*, 290-300°C, 30 min. Pour Pb(NO₃)₂ les conditions sont différentes suivant la littérature 190°C pendant 4h.¹⁶ Les conditions optimales rapportées par Bicker et al. ont été appliquées pour CuSO₄ et ZnSO₄.¹⁰

La **figure 4.1** indique que le $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est l'un des meilleurs catalyseurs pour la production d'acide lactique. Le choix des catalyseurs s'est effectué en fonction de l'état de l'art, de la compréhension du mécanisme réactionnel et du coût de ces derniers. Le rôle du cation a été souligné par Bicker : il permet d'augmenter la sélectivité pour la réaction de rétroaldol.¹⁰ Expérimentalement, en présence de calcium, à température ambiante, le glucose s'isomérisé en fructose. Les deux isomères sont à l'équilibre. Cependant la forme fructose est favorisée avec un ratio de 2/1 selon l'analyse HPLC. Afin de produire l'acide lactique, l'étape déterminante, le rétroaldol, doit s'effectuer sur le fructose.

Contrairement aux autres catalyseurs testés, le $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et le carbonate de calcium (CaCO_3) ne sont que partiellement solubles dans l'eau. De plus, en augmentant la température, la solubilité de l'hydroxyde de calcium diminue. Afin de connaître si la phase solide interagit lors de la réaction, une solution 2 M de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a été filtrée avant la réaction de transformation du glucose. Les rendements diminuent alors drastiquement de 45% à 15% montrant l'importance de l'hydroxyde de calcium solubilisé et insoluble.

Il est très important de tester la complémentarité entre le $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et le CaCO_3 . En effet, ce dernier est présent en grande quantité dans les boues de désencrages (50% massique sur base sèche) et ne doit pas nuire à la réaction. Les rendements obtenus avec le mélange CaCO_3 et $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sont comparables à ceux avec $\text{Ca}(\text{OH})_2$ seul. De plus, la quantité de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ peut être grandement diminuée en présence de CaCO_3 (**figure 4.1**). L'action de Ca^{2+} seule n'est pas suffisante pour catalyser la réaction. Le calcium, contrairement au $\text{Pb}(\text{II})$ et $\text{Zn}(\text{II})$, doit être combiné avec des anions hydroxydes pour permettre la formation de l'AL.

Afin de pouvoir mieux comparer les résultats obtenus avec des travaux rapportés dans la littérature scientifique, des essais avec l'hydroxyde de sodium (NaOH) ont été effectués. Le choix de NaOH est lié à l'étude de Krochta et al. et les résultats démontrent qu'en forte concentration le NaOH affecte aussi la structure de la cellulose.²³ La soude est un composé peu coûteux, son effet sur la conversion du glucose et de la cellulose a déjà été étudié ce qui pourrait éventuellement contribuer à la détermination des mécanismes réactionnels.

Différents mélanges d'hydroxyde de calcium et d'hydroxyde de sodium ont été testés (**figure 4.1**). Les rendements obtenus sont deux fois plus faibles et ce peu importe les ratios préparés. Dans l'ensemble,

utiliser NaOH et $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mène à des résultats comparables à ceux obtenus avec NaOH seul (15-20%). Ceci signifie que le NaOH annule la sélectivité du $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en formant des liens ioniques plus forts que le calcium avec les fonctions alcools des sucres. De plus, l'isomérisation du glucose en fructose n'est pas observée en présence d'ions sodium. En effet, de nombreux produits tels que l'acide formique, acétique et bien d'autres sont formés lors de la réaction. Cette multitude de produits rend l'analyse difficile, les pics s'entre-chevauchant. De la même façon, la purification du mélange réactionnel serait extrêmement complexe en raison des propriétés physiques très comparables des molécules composant le mélange réactionnel. Le chromatogramme HPLC illustre cette affirmation (**figure 4.2**).

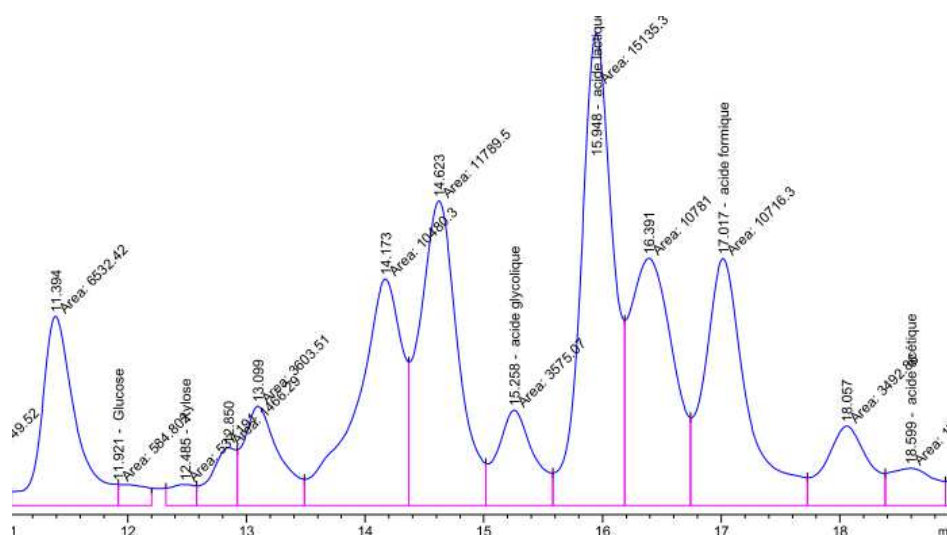


Figure 4.2 : Chromatogramme HPLC, conversion de la cellulose avec NaOH

Le chromatogramme a été tronqué à la zone entre 11 et 19 min. Les composés élués vont du glucose à l'acide lévulinique, impliquant la présence de beaucoup de composés non identifiés. Bien que l'acide lactique reste le composé le plus abondant, le rendement n'excède pas 10% et le bilan massique des composés présents sur le chromatogramme est de 52%. Le reste du bilan de masse n'a pu être élucidé. Il est possible que des produits de dégradation soient produits et ne puissent pas être analysés par HPLC.

4.1.2. Influence de la température

Compte tenu de sa sélectivité, de sa complémentarité avec CaCO_3 et de son faible coût, l'hydroxyde de calcium a été choisi comme catalyseur pour les autres études, notamment, pour l'étude de l'influence de la température effectuée entre 200°C et 300°C. Comme le montre le graphique de la **figure 4.3**, les

meilleurs rendements sont obtenus aux environs de 290°C. À cette température, l'acide lactique ou lactate de calcium reste stable (97% de récupération sur le standard d'AL), si la température est encore augmentée, celui-ci commence à se dégrader, expliquant la chute des rendements ce qui est consistant avec les résultats de Bicker.¹⁰

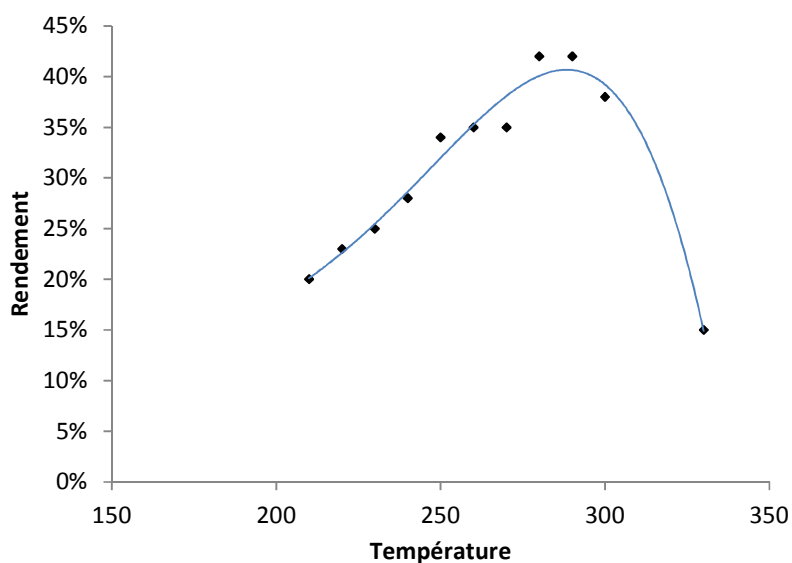


Figure 4.3 : Influence de la température sur les rendements en acide lactique

Pour mieux comprendre l'effet de la montée en température, des prélèvements ont été effectués tous les 10°C. Dès 70°C, l'acide lactique est produit (15%) et, après 30 min la totalité des sucres est consommée. Des intermédiaires sont formés, ceux-ci sont visibles sur le chromatogramme vers 12 min. Ces composés sont stables jusqu'à 250°C et sont convertis entre 280°C et 290°C, températures auxquelles 40% d'acide lactique compose le mélange réactionnel. Par conséquent, les intermédiaires de l'AL sont issus de réactions compétitrices. La conversion des intermédiaires en AL nécessite un fort apport énergétique et mène probablement à des produits de dégradation. La détermination de ces intermédiaires pourrait permettre de mieux comprendre les réactions mises en jeu. L'injection en chromatographie liquide couplée à un spectre de masse (LC-MS) serait une approche qui permettrait de boucler les bilans de masse.

La prise d'échantillon progressive a également été effectuée avec la cellulose, expérience décrite à la section 4.2.

4.1.3. Influence de la concentration en substrat et du temps d'opération

Il a été démontré que pour des mélanges de glucose avec une concentration de 1 g/L, le rendement maximal en acide lactique est de 45% et le bilan total de matière est lui complété à 68%. En augmentant ces concentrations jusqu'à 100 g/L, les rendements restent inchangés mais au-delà de cette concentration, on observe la formation de sucres brulés (résine noire), concordant avec la chute des rendements. Vraisemblablement, en augmentant la concentration en substrat les réactions de polymérisation sont favorisées.

Une étude plus approfondie a été effectuée à 260°C, comme le montre la **figure 4.4**. Un plateau est atteint après 30 min de réaction à 260°C moment où la conversion du glucose est de 35% en acide lactique. Par la suite, le temps de réaction a été optimisé pour 290°C. Il a été montré qu'après seulement 5 min à température d'opération les rendements sont maximaux.

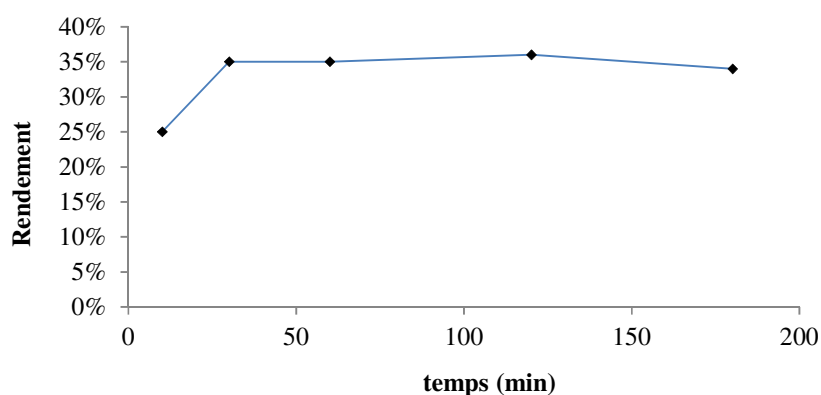


Figure 4.4 : Influence du temps de réaction sur les rendements en AL à 260°C

Les spectres de HPLC, suite à la transformation du glucose vers l'acide lactique, montrent bien la sélectivité du catalyseur pour le produit désiré. Celle-ci est de 85% compte tenu de l'ensemble des produits représentés sur le chromatogramme (**figure 4.5**). Les conditions réactionnelles sont de 290°C durant 5 min pour une concentration de 10 g/L.

$$\text{Sélectivité} = \frac{\text{masse du produit désiré}}{\text{masse de tous les produits détectés}} \times 100$$

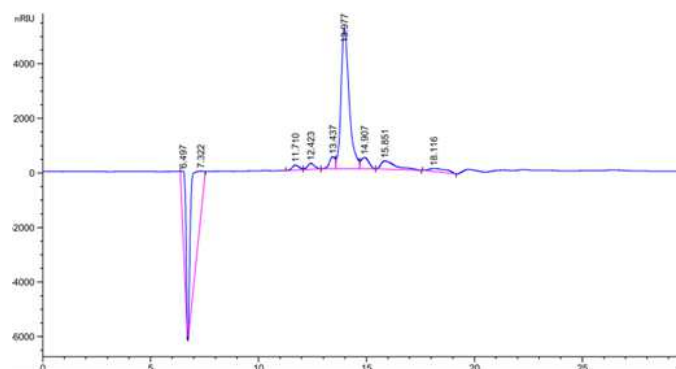


Figure 4.5 : Chromatogramme HPLC conversion du glucose avec Ca(OH)_2 (290°C, 5 min)

Le déplacement des pics comparativement à la **figure 4.2** est dû à la maintenance de l'appareil. Des échantillons standards avant chaque injection permettent de déterminer hors de tout doute la nature de ces pics. Le pic négatif est dû à la matrice de l'échantillon.

Différents gaz ont également été testés pour pressuriser le réacteur soit un gaz inerte (N_2) ou l'air. Cependant, les résultats démontrent que l'atmosphère choisie n'a pas d'influence sur les rendements. De même, la vitesse d'agitation a été augmentée de 300 rpm à 600 rpm sans répercussion sur les rendements. Néanmoins, l'absence d'agitation induit une chute importante des rendements, ainsi que la formation d'une résine brunâtre visqueuse.

Les différentes études paramétriques ont menés au choix de Ca(OH)_2 comme catalyseur, car celui-ci est le mieux adapté aux contraintes de ce projet (ex : compatibilité avec CaCO_3 , coût, sélectivité...). La température optimale a été déterminée à 290°C et la concentration en substrat ne peut pas dépasser 100 g/L sans induire la diminution des rendements. Le temps de réaction a également était optimisé, montrant que 5 min à la température d'opération sont suffisantes pour produire un maximum d'acide lactique (45%). Ces connaissances ont permis de construire la base pour les tests sur la cellulose.

4.2. Tests sur l' α -cellulose

4.2.1 Catalyse basique

Suite aux premiers essais visant à comprendre la réactivité du glucose en milieu basique, ces réactions sur la cellulose ont également été effectuées. Les conditions optimales obtenues pour le glucose (section 4.1.) ont été appliquées à l' α -cellulose. Les réactions ont été effectuées à 290°C pendant 5 minutes sous une agitation de 300 rpm. Le chromatogramme HPLC de la réaction après transformation de la cellulose avec le hydroxyde de calcium est rapporté ci-dessous (**figure 4.6**).

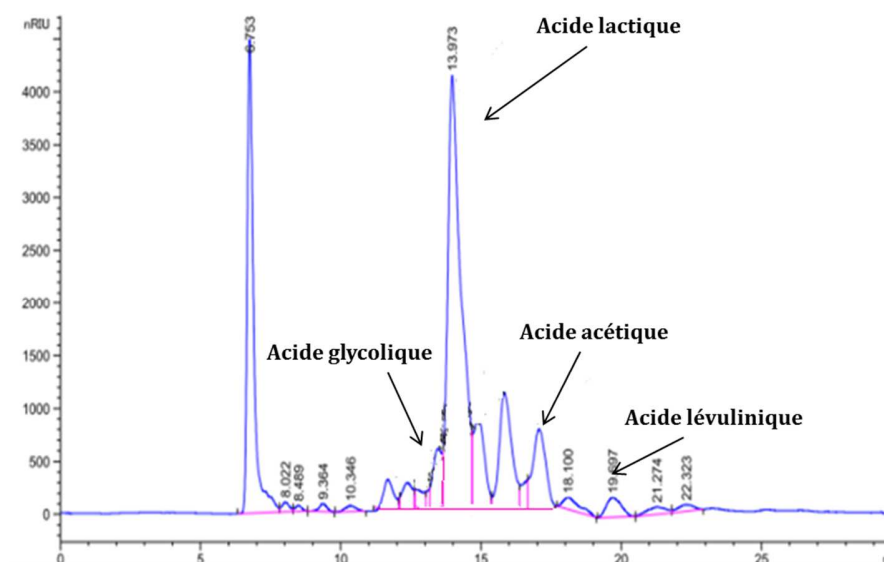


Figure 4.6 : Chromatogramme HPLC conversion de la cellulose avec $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (290°C, 5min)

Le mécanisme d'hydrolyse basique de la cellulose est aussi mis en jeu dans le réseau très complexe de réactions qui ont lieu lors de la formation de l'acide lactique (voir aussi **section 2.4.**) En milieu basique la cellulose est dépolymérisée progressivement par ses extrémités réductrices. La formation des acides est cinétiquement plus rapide que la réaction d'élimination de la liaison β 1-4 osidique, c'est pourquoi aucun hexose ne peut être observé sur le chromatogramme. L'oxydation des fonctions aldéhyde ou cétone s'effectue généralement après une réaction de type Cannizzaro.

L'acide lactique est le produit majoritaire de la réaction, cependant les sous-produits sont présents en plus grande concentration comparativement aux réactions avec le glucose, ce qui est logique compte tenu de la structure plus complexe de la cellulose. Les acides formique, acétique et lévulinique sont les principaux sous-produits de la réaction. Trois produits restent non identifiés et possèdent des airs sous

la courbe du chromatogramme similaires à l'acide formique (6%). Le rendement en acide lactique est de 25%, ce qui est supérieur aux rendements rapportés dans la littérature pour ce type de catalyseur.⁴¹ La totalité des carbones organiques ne peut pas être retrouvé sur le chromatogramme. En effet, assumant que les inconnus ont un facteur de réponse similaire au produit d'intérêt, 50% massique de la cellulose est converti(e), l'autre moitié est récupérée dans le cake.

Pour vérifier cette hypothèse des tests de calcination ont été effectués. Tel que l'ont démontré les tests 550°C pendant 5 h, 99% de la masse de cellulose est perdue lorsque celle-ci n'est pas en présence de d'hydroxyde de calcium. Cependant, lors d'un mélange de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et de cellulose, la perte de cellulose varie en fonction du ratio des deux composants, tel qu'indiqué au **tableau 4.1**.

Tableau 3.1 : Résultats de calcination

Contenu du test	% échantillon calcinée	% cellulose calcinée
1.0g (CaCO ₃)	0,13%	-
1.0g (cellulose)	99%	99%
1.0g (Ca(OH) ₂)	10%	-
1.0g (cellulose)+1.0g (Ca(OH) ₂)	37%	75%
1.0g (cellulose) + 1.0g (CaCO ₃)	50%	99%
1.0g (Ca(OH) ₂) + 1.0g (cellulose) + 1.0g (CaCO ₃)	24,8%	75%
2.0g (Ca(OH) ₂) + 1.0g (cellulose) + 2.0g (CaCO ₃)	11,7%	58%
1.5g (Ca(OH) ₂) + 0.5g (cellulose) + 1.0g (CaCO ₃)	9,9%	58%
1.0g (Ca(OH) ₂) + 0.5g (cellulose) + 1.0g (CaCO ₃)	12,6%	63%
2.0g (Ca(OH) ₂) + 0.5g (cellulose) + 2.0g (CaCO ₃)	7,7%	69%

Pour un ratio massique 1 :1 (Ca(OH)₂ : cellulose), 75% de la cellulose est calcinée, pour des ratios supérieurs, entre 58% et 69% de la cellulose est calcinée. Les écarts relatifs sont relativement importants. La moyenne des tests standards (62%) a été utilisée pour la masse de cellulose présente dans les cakes. Ces résultats montrent que la cellulose réagit en présence de Ca(OH)₂ est ne se gazéifie pas totalement. L'hypothèse selon laquelle la réaction formerait du carbonate de calcium n'a pas été vérifiée.

Comme avec le glucose, des tests avec prélèvements ont été effectués tous les 10°C. Jusqu'à 200°C la cellulose demeure intacte et aucune formation d'acides organiques ne peut être mise en évidence avec l'HPLC. Vers 250°C, des intermédiaires, similaires à ceux de la réaction avec le glucose (même temps de rétention), sont produits. De plus, une certaine concentration en acide lactique est observée mais celle-ci ne peut pas être dosée lors des tests avec prélèvement du fait des variations aléatoire du volume final lors de la dépressurisation.

La diminution du temps de chauffage peut limiter la formation d'intermédiaires. C'est pourquoi des tests dans un réacteur cinétique (« pipe bomb ») ont permis de réduire considérablement le temps de la montée en température. Lors d'un test standard, le réacteur 300 mL Parr arrive à température d'opération entre

30min et 1h30 dépendamment de l'élément chauffant et cette même température est atteinte en moins de 2 min dans le réacteur cinétique. Cependant les résultats sont légèrement inférieurs aux tests « classiques ». L'absence d'agitation dans le réacteur « pipe-bomb » peut expliquer la diminution de rendement de la réaction. Selon ces tests, la montée en température n'est pas un facteur influençant la production d'acide lactique au détriment de sous-produits.

Compte tenu de certaines expériences et rendements rapportés dans la littérature, différents systèmes réactionnels ont été testés. Le nitrate de plomb, bien que toxique et dispendieux à recycler, est rapporté dans l'article de Wang comme convertissant 60% de la cellulose amorphe en acide lactique.¹⁵ Cependant, en reproduisant les conditions identiques avec de la cellulose microcristalline (Avicel), les rendements obtenus sont inférieurs aux rendements obtenus avec CaO, avec les conditions optimales. Par conséquent, la déstructuration mécanique est un paramètre clé pour convertir une plus grande proportion de cellulose. Les régions amorphes, c'est-à-dire moins organisées (moins de liaisons hydrogène) sont plus sensibles à la dégradation thermique.

Plusieurs prétraitements ont été effectués sur la cellulose dans l'objectif de briser la cristallinité et rendre la cellulose amorphe. Premièrement, de l'alpha cellulose est placée dans un broyeur à bille durant 12h. La cristallinité de la cellulose est ensuite mesurée par diffraction aux rayons X. La réaction est ensuite conduite avec de la cellulose amorphe et le catalyseur.²³

La mercerisation, procédé crée en 1844 par John Mercer, était utilisée pour gonfler les fibres de coton. Dans ce procédé, une solution très concentré de soude caustique permet la décristallinisation de cellulose. Cette méthode est intéressante dans le cadre des applications visée pour le projet car elle permet de conserver un milieu alcalin contrairement au gonflement avec l'acide phosphorique qui permet lui aussi de rendre la cellulose amorphe. L' α -cellulose est laissée gonfler dans 800 g/L de NaOH à température ambiante. Elle est ensuite récupérée sous forme de gel après centrifugation (le filtrat a un pH de 12). La réaction est ensuite effectuée avec les paramètres optimaux de la littérature.²³ La conversion observée de la cellulose est similaire à celle sans traitement. Cette voie a donc été abandonnée.

Mentionné dans l'article de Gao,¹⁹ la cellulose peut être convertie avec de bons rendements grâce à l'ajout d'urée en plus du NaOH. Les tests effectués aux mêmes conditions que dans l'article n'ont pas permis de reproduire des résultats identiques. Au contraire, des rendements nettement inférieurs sont obtenus indiquant que l'urée aurait un rôle protecteur. Cette hypothèse est confirmée par l'article d'Ershova.²⁹

Les réactions sur la cellulose donnent des rendements inférieurs en acide lactique par rapport aux réactions avec le glucose (25% vs 45%). En plus de sa structure plus complexe, la cristallinité de la cellulose est le principal frein à sa conversion. Les tentatives de briser les liaisons hydrogènes intermoléculaires et d'ainsi rendre la cellulose amorphe n'ont pas permis d'augmenter sa conversion selon les tests effectués dans cette étude. En revanche, le bris mécanique avec les billes d'aluminium a permis de doubler les rendements selon la littérature.¹⁶ Cette voie a été envisagée mais n'a pu être testée pour des questions de matériel.

4.2.2. Catalyse acide

L'étude de la valorisation de la cellulose en milieu basique pour produire des bio-commodités mais plus particulièrement l'acide lactique représente l'objectif principal de ces travaux. Cependant une approche secondaire permettant de produire du méthyl lévulinate a été découverte lors de la durée de ces recherches de maîtrise, permettant de débloquent de nouvelles avenues pour la valorisation de la cellulose.^{42,43}

Lors de ces essais, la transformation de la cellulose en méthyl lévulinate (MeLe) a été étudiée. L'acide sulfurique, utilisé comme catalyseur, s'est démontré être très efficace pour cette réaction. Les effets de la température et de la quantité d'acide ont également été étudiés. Un rendement de 50% (wt) en méthyl lévulinate a été obtenu, tout en générant également du méthyl formate, un autre produit de la réaction, théoriquement obtenu en proportion équimolaire.

La synthèse du méthyl lévulinate est particulièrement intéressante car cette molécule est précurseur de la γ -valérolactone qui est une molécule plateforme de grand intérêt qui est utilisée dans de nombreuses industries et possédant une grande attractivité économique.⁴³ Tominiga et al. ont déjà produit du MeLe à partir de la cellulose grâce à un mélange d'acide de Lewis et d'acide de Bronsted.⁴³ Le 25% restant est

constitué de méthyl formate qui peut, lui-aussi, être valorisé. La conversion de la cellulose est complète et le rendement théorique maximal est obtenu. Néanmoins, la dualité des acides (Lewis et Bronsted) est un système dispendieux, dont le recyclage est une opération complexe et par conséquent difficilement applicable à l'échelle industrielle.

La cellulose microcristalline est insoluble dans le méthanol à température ambiante. On peut en déduire que la solubilisation de la cellulose à haute température est un facteur cinétique primordial pour la réaction. Néanmoins, la cellulose est rapidement dégradée en oligosaccharides méthylés. La concentration d'acide sulfurique a été testée entre 2,0 M et 0,01 M et la température de réaction variée entre 250 et 170°C. La **figure 4.7** ci-dessous résume les différents essais effectués dans ce sous-projet.

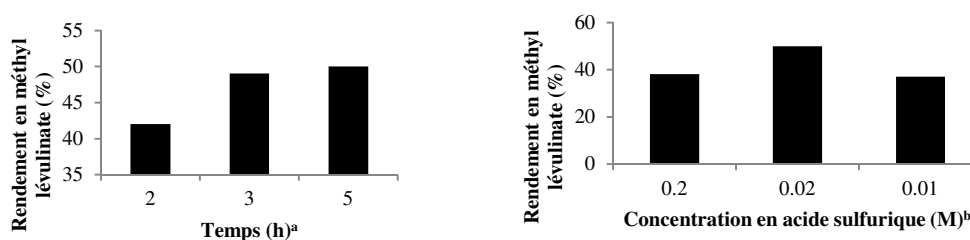


Figure 4.7 : a) Influence du temps de réaction sur les rendements en méthyl lévulinate avec 0,02 M d'acide sulfurique. b) Influence de la concentration en acide sulfurique de réaction sur les rendements en méthyl lévulinate avec 2 h de réaction

Les rendements obtenus plafonnent à 50%, obtenus suivant la réaction avec 0,02 M d'acide sulfurique à 200°C (**figure 25**). La température est un facteur plus déterminant que la quantité d'acide.⁴³ Ces résultats sont en accord avec la littérature, et les travaux devraient être poursuivis, notamment avec un catalyseur hétérogène et en effectuant l'opération en continu.

4.3. Valorisation des boues de désencrage

Les mêmes conditions réactionnelles que celles utilisées pour le glucose et la cellulose ont été appliquées sur les boues de désencrage. Les réactions utilisant les boues ou l' α -cellulose sont relativement identiques (comme en témoignent les chromatogrammes HPLC (**figure 4.8** vs **figure 4.6**)). La matrice complexe et chargée des boues n'interfère pas dans la réaction, ce qui représente un grand avantage.

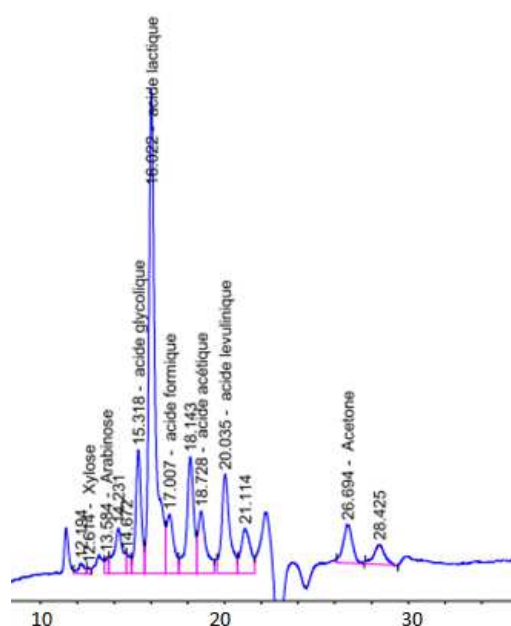


Figure 4.8 : Chromatogramme HPLC conversion des boues avec Ca(OH)_2

Le taux de cellulose présent dans les boues est déterminé par dosage du glucose au HPLC suite à la dépolymérisation en milieu acide. Les boues sont préalablement lavées avec une solution de HCl 8 M afin d'éliminer le carbonate de calcium. La cellulose est récupérée sur le filtre et ensuite décristallinisée en milieu concentré en acide sulfurique (72%) puis hydrolysée après dilution (4%, 120°C) (procédé ASTM).

Les rendements en AL obtenus sur les boues sont supérieurs à ceux obtenus sur la cellulose comme en témoigne le tableau comparatif 5. Les catalyseurs NaOH , CaO et Ca(OH)_2 ont été utilisés.

Tableau 4.2 : Tableau comparatif des rendements en acides organiques obtenus lors de la conversion des boues de désencrages et de la cellulose

(Temps de rétention)	NaOH _(cellulose) ^a	Ca(OH) ₂	NaOH _(boues) ^a	Ca(OH) ₂
		(cellulose) ^b		(boues) ^b
Inconnu 1 (14,18)	5,6	-	4,7	1,5
Inconnu 2 (14,65)	6,3	-	-	1,2
Acide glycolique (15,25)	1,9	2,9	4,4	3,1
Acide lactique (15,95)	10,5	21,6	16,0	23,3
Inconnu 3 (16,38)	5,8	5,9	12,0	8,2
Acide formique (17,02)	10,0	7,1	16,0	8,8
Inconnu 4 (18,05)	1,9	3,1	7,1	6,7
Acide acétique (18,59)	1,3	1,8	7,2	7,6
A. lévulinique (19,96)	0,2	4,2	0,8	6,1
Total	43,2	47,8	63,2	66,5

^a Les réactions avec NaOH sont effectuées à 210°C pendant 4 h, ^b Les réactions avec Ca(OH)₂ sont effectuées à 290°C pendant 5 min.

Les conditions réactionnelles optimales ont été déterminées par les études paramétriques effectuées dans les deux parties précédentes, soient sur le glucose et la cellulose. Les rendements sont légèrement supérieurs avec les boues de désencrage comparativement à l' α -cellulose. À cet effet, deux hypothèses peuvent être mises en avant : 1) Les traitements préalables aux fibres cellulosiques lors des différentes opérations (ex : trituration) de l'industrie papetière ont pu diminuer la proportion cristalline de la cellulose et ainsi la rendre moins réfractaire à la transformation. 2) Dans les boues, une autre matière organique (*hémicellulose?*) est susceptible de produire de l'acide lactique. En effet, les rendements rapportés sont relatifs à la cellulose dosée par le procédé ASTM et le dosage du glucose par HPLC.

Pour confirmer la première hypothèse, des études cristallographiques seront effectués dans des travaux futurs.

La concentration relative des boues et du catalyseur a également été étudiée. Les rendements diminuent à partir de 60 g de boues pour 120 mL d'eau correspondant à 10,8 g de cellulose approchant de la limite

de concentration obtenue avec le glucose. De 10 à 60g de boues, les rendements restent aux alentours de 25%. Une nouvelle source de boues permet d'obtenir des rendements entre 25 et 29%.

L'explosion à la vapeur a été appliquée aux boues dans l'idée de diminuer la fraction réfractaire de cellulose et ainsi augmenter les rendements en acide lactique. Néanmoins les rendements sont restés du même ordre.

4.4. Essais sur l'estérification et la distillation

Dans les procédés industriels biotechnologiques produisant de l'acide lactique, la purification s'effectue après l'estérification de l'acide lactique en méthyl lactate ou en éthyl lactate. Pour ce faire, le milieu réactionnel doit préalablement être acidifié. En effet, à pH physiologique l'AL est sous forme de carboxylate complexé au sodium ou au calcium. De l'acide sulfurique doit être ajouté pour remplacer le cation métallique par un proton, le sulfate de calcium formé est filtré et le filtrat est concentré avant d'être purifié. L'étape suivante consiste en l'estérification de l'acide lactique. Celle-ci peut être catalysée par un catalyseur solide, ce qui est préférable pour le récupérer à la fin de l'opération. Pour obtenir de bons rendements lors de l'estérification, l'ester doit être sorti du système réactionnel. Le déplacement de la réaction selon le principe de Le Chatelier s'effectue par entraînement à la vapeur de l'ester. L'eau est également entraînée, ce qui évite la réaction d'hydrolyse et favorise dans le même temps l'estérification (**figure 4.9**).

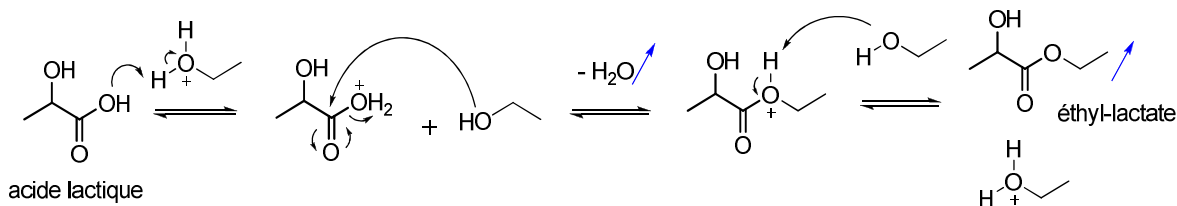


Figure 4.9 : Mécanismes d'estérification en catalyse acide de l'acide lactique avec l'éthanol

En milieu industriel, l'éthanol est généralement utilisé pour effectuer la purification de l'acide lactique, celui-ci représentant moins de danger pour les manipulations malgré des coûts énergétiques légèrement plus élevés.

Un montage préliminaire a été effectué afin de bien maîtriser les différents paramètres et débits.

Le montage s'est avéré efficace et le l'éthyl lactate est purifié et concentré dans le ballon 2. Afin de mieux ajuster les débits une boucle doit être mise en place entre les ballons 1 et 2 (**figure 4.10(a)**).

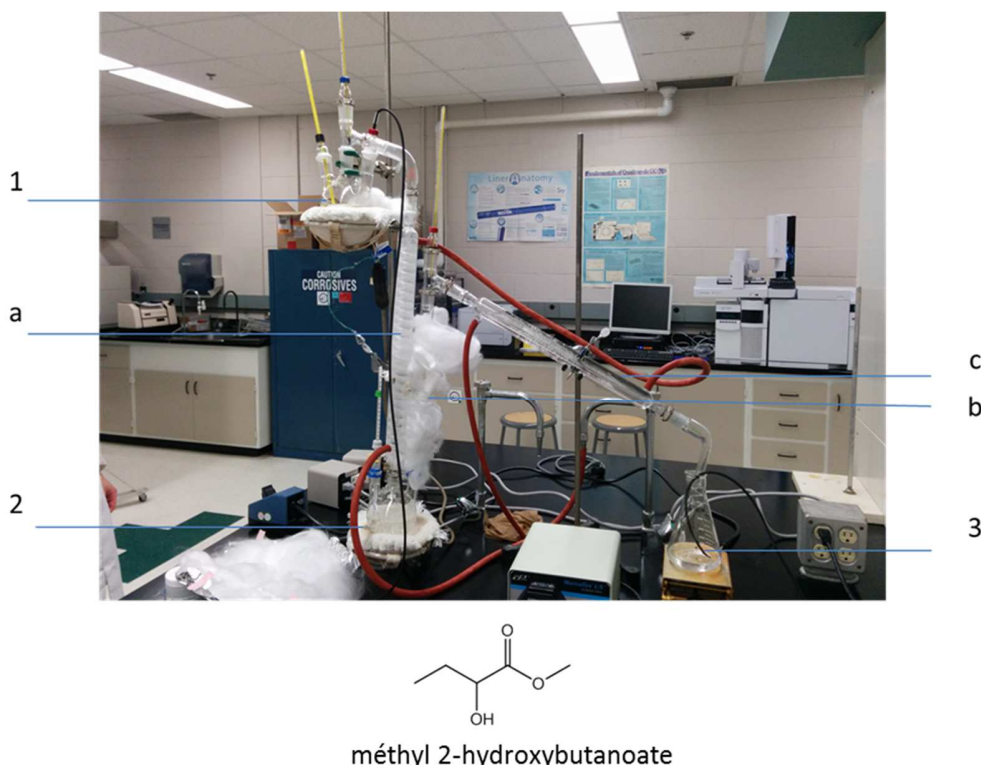


Figure 4.10 : a) Photo du montage de distillation de l'ester d'acide lactique. b) Structure du méthyl 2-hydroxybutanoate, composé identifié par GC-MS.

Dans le ballon 1, s'effectue l'estérification de l'acide lactique. Le méthyl lactate est entraîné par la vapeur d'eau et d'éthanol et condense sur le réfrigérant (a). L'éthyl lactate ou le méthyl se retrouve dans le ballon 2 dans lequel il est concentré. L'éthanol (méthanol) est récupéré dans le réservoir 3 après être distillé avec une colonne « packée » isolée par de la laine de pyrex. L'éthanol est ensuite recondensé dans le réfrigérant c. Le ballon 2 concentre un mélange d'ester dont le majoritaire est l'ester d'acide lactique. Cette expérience a permis d'identifier un nouveau composé issu de la réaction de dégradation des boues de désencrage en milieu alcalin : le méthyl 2-hydroxybutanoate, dont le dosage pourrait permettre de compléter en partie le bilan de masse (**figure 4.10(b)**).

Des études modèles sur le glucose et la cellulose ont permis de déterminer des conditions optimales pour la conversion des boues de désencrage en acide lactique. Celles-ci ont été appliquées aux boues de désencrages et permettent d'obtenir entre 25 et 29% d'acide lactique. La mise en place d'un système de purification, à l'échelle de laboratoire, a été effectuée et l'optimisation de celui-ci fera partie de prochains travaux.

CHAPITRE 5. CONCLUSION

Le but du projet est de construire un procédé de production et la purification d'une molécule plateforme valorisable, l'acide lactique, par voie chimique. La transformation à partir d'une matière première peu coûteuse (résidus de procédé industriel, biomasse) permet de créer à travers diverses opérations unitaires une plus-value économique. Les optimisations de la température, du temps de réaction, des concentrations en substrat dans le réacteur batch ont été effectuées à l'aide de deux catalyseurs $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et NaOH . Soient les conditions suivantes : 290°C , 5min, 100g/L de carbohydrate. 4g catalyseurs $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pour 60g de boues de désencrage sont nécessaires pour la réaction. La purification de l'acide lactique s'effectuerait par distillation, dont un montage préliminaire a été mis place. Ce projet, en collaboration avec Cascades, permettrait à l'entreprise de transformer une problématique en opportunité.

La valorisation des boues de désencrage par transformation chimique a été explorée et développée. L'acide lactique a pu être produit avec 25% de rendement sur la cellulose microcristalline. Les paramètres optimaux pour la production d'acide lactique ont été appliqués sur les boues de désencrage permettant la production de 26% d'acide lactique sur la fibre cellulosique correspondante. La matrice complexe des boues de désencrage ne nuit pas à la réaction, au sens où les rendements entre les boues et la cellulose sont équivalents ou légèrement supérieurs. Les catalyseurs testés sont très peu dispendieux ($\approx 110\$ \text{ t}$) et l'optimisation des conditions réactionnelles dans cet environnement a permis de doubler les précédents rendements rapportés dans la littérature.

Ces travaux peuvent encore être optimisés sur certains aspects, notamment sur la conversion de la cellulose cristalline en milieu basique ainsi que la purification de l'acide lactique ou de l'ester correspondant.

RÉFÉRENCES

1. Ministère du développement durable environnement faune et parcs (MDDEFP). Politique québécoise de gestion des matières résiduelles: Plan d'action 2011-2015. *Ministère du développement durable, Environ. des parcs Québec* 17–20 (2011). at <<http://www.mddep.gouv.qc.ca/matieres/pgmr/presentation.pdf>>
2. Brouillette, F. Valorisation des boues de désencrage par combustion. *Université du Québec à Trois-Rivières* (1996).
3. Wood et al. United States Patent. 4618400 (1986).
4. Datta, R., Tsai, S., Bonsignore, P., Moon, S. & Frank, J. R. Technological and economic potential of poly(lactic acid) and lactic acid derivatives. *FEMS Microbiol. Rev.* **16**, 221–231 (1995).
5. Dusselier, M., Van Wouwe, P., Dewaele, A., Makshina, E. & Sels, B. F. Lactic acid as a platform chemical in the biobased economy: the role of chemocatalysis. *Energy Environ. Sci.* **6**, 1415 (2013).
6. He, W. *et al.* Application of hydrothermal reaction in resource recovery of organic wastes. *Resour. Conserv. Recycl.* **52**, 691–699 (2008).
7. Mercier, P., Yerushalmi, L., Rouleau, D. & Dochain, D. Kinetics of lactic acid fermentation on glucose and corn by *Lactobacillus amylophilus*. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **55**, 111–121 (2007).
8. Maki-Arvela, P., Simakova, I. L., Salmi, T. & Murzin, D. Y. Production of Lactic Acid / Lactates from Biomass and Their Catalytic Transformations to Commodities. (2014).
9. Rahaman, M. H. & Tsuji, H. Hydrolytic degradation behavior of stereo multiblock and diblock poly(lactic acid)s: Effects of block lengths. *Polym. Degrad. Stab.* **98**, 709–719 (2013).
10. Bicker, M., Endres, S., Ott, L. & Vogel, H. Catalytical conversion of carbohydrates in subcritical water: A new chemical process for lactic acid production. *J. Mol. Catal. A Chem.* **239**, 151–157 (2005).
11. Albuquerque, E. M., Borges, L. E. P. & Fraga, M. A. Lactic acid production from aqueous-phase selective oxidation of hydroxyacetone. *J. Mol. Catal. A Chem.* **400**, 64–70 (2015).
12. Zhang, G. *et al.* Hydrothermal conversion of glycerin into lactic acid by a continuous-flow reactor. *Int. J. Chem. React. Eng.* **10**, (2012).

13. Gan, J., Yuan, W., Nelson, N. O. & Agudelo, S. C. Hydrothermal conversion of corn cobs and crude glycerol. *Biol. Eng.* **2**, 197–210 (2010).
14. Jin, F. & Enomoto, H. Hydrothermal conversion of biomass into value-added products: Technology that mimics nature. *BioResources* **4**, 704–713 (2009).
15. Lingzhao Kong, Guangming Li*, Wang, H., Wenzhi, H. & Ling, F. Hydrothermal catalytic conversion of biomass for lactic acid production. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **83**, 383–388 (2008).
16. Wang, Y. *et al.* Chemical synthesis of lactic acid from cellulose catalysed by lead(II) ions in water. *Nat. Commun.* **4**, 2141 (2013).
17. Onda, A., Ochi, T., Kajiyoshi, K. & Yanagisawa, K. Lactic acid production from glucose over activated hydrotalcites as solid base catalysts in water. *Catal. Commun.* **9**, 1050–1053 (2008).
18. Holm, M. S., Saravanamurugan, S. & Taarning, E. Conversion of sugars to lactic acid derivatives using heterogeneous zeotype catalysts. *Science* **328**, 602–605 (2010).
19. Gao, H., Zhang, Z., Lai, Y., Li, J. & Liu, Y. Preparation of lactic acid from glucose in ionic liquid solvent system. *J. Cent. South Univ. Technol. (Engl. Ed.)* **15**, 830–834 (2008).
20. Wu, X., Fu, J. & Lu, X. One-pot preparation of methyl levulinate from catalytic alcoholysis of cellulose in near-critical methanol. *Carbohydr. Res.* **358**, 37–9 (2012).
21. Mazza, M. Modification chimique de la cellulose en milieu liquide ionique et CO₂ supercritique. (2009).
22. Krochta, J. M., Tillin, S. J. & Joyce, S. Degradation of Polysaccharides in Alkaline Solution to Organic Acids : Product Characterization and Identification. *J. Appl. Polym. Sci.* **33**, 1413–1425 (1987).
23. Gao, P. *et al.* Preparation of lactic acid, formic acid and acetic acid from cotton cellulose by the alkaline pre-treatment and hydrothermal degradation. *Ind. Crops Prod.* **48**, 61–67 (2013).
24. Sánchez, C., Egüés, I., García, A., Llano-Ponte, R. & Labidi, J. Lactic acid production by alkaline hydrothermal treatment of corn cobs. *Chem. Eng. J.* **181-182**, 655–660 (2012).
25. Wang, F. W., Huo, Z. B., Wang, Y. Q. & Jin, F. M. Hydrothermal conversion of cellulose into lactic acid with nickel catalyst. *Res. Chem. Intermed.* **37**, 487–492 (2011).
26. Zhang, S., Jin, F., Hu, J. & Huo, Z. Improvement of lactic acid production from cellulose with the addition of Zn/Ni/C under alkaline hydrothermal conditions. *Bioresour. Technol.* **102**, 1998–2003 (2011).
27. Wang, F.-F., Liu, C.-L. & Dong, W.-S. Highly efficient production of lactic acid from cellulose using lanthanide triflate catalysts. *Green Chem.* **15**, 2091 (2013).

28. Sitompul, J. P. *et al.* Catalytic Conversion of Empty Fruit Bunch of Palm Oil for Producing Lactic Acid. *Procedia Chem.* **9**, 88–93 (2014).
29. Ershova, O. *et al.* Effect of urea on cellulose degradation under conditions of alkaline pulping. *Cellulose* **19**, 2195–2204 (2012).
30. Wasewar, K. L. Separation of Lactic Acid : Recent Advances. *chem. Biochem. eng. q.* **19**, 159–172 (2005).
31. Danner, H., Madzingaidzo, L., Holzer, M., Mayrhuber, L. & Braun, R. Extraction and purification of lactic acid from silages. *Bioresour. Technol.* **75**, 181–187 (2000).
32. Weiser, R. & Geankoplis, C. Lactic acid purification by extraction. *Ind. Eng. Chem.* **47**, 858 (1955).
33. Jung, B. M., Schierbaum, B. & Vogel, H. Extraction of Carboxylic Acids from Aqueous Solutions with the Extractant System Alcohol / Tri- n -Alkylamines. *Chem. Eng. Technol.* **23**, 70–74 (2000).
34. Madzingaidzo, L., Danner, H. & Braun, R. Process development and optimisation of lactic acid purification using electrodialysis. *J. Biotechnol.* **96**, 223–239 (2002).
35. Habova, V., Melzoch, K., Rychtera, M., Pribyl, L. & Mejta, V. Application of electrodialysis for lactic acid recovery. *Czech J. Food Sci.* **19**, 73–80 (2001).
36. Edreder, E. a., Mujtaba, I. M. & Emtir, M. Optimal operation of different types of batch reactive distillation columns used for hydrolysis of methyl lactate to lactic acid. *Chem. Eng. J.* **172**, 467–475 (2011).
37. Kim, J. Y., Kim, Y. J., Hong, W. H. & Wozny, G. Recovery Process of Lactic Acid Using Two Distillation Columns. *Biotechnol. Bioprocess Eng* **5**, 196–201 (2000).
38. Edreder, E. a, Mujtabaa, I. M. & Emtirb, M. Optimization of Batch Reactive Distillation Process : Production of Lactic Acid. *Process Eng.* (2010).
39. Kamble, S. P., Barve, P. P., Joshi, J. B., Rahman, I. & Kulkarni, B. D. Purification of lactic acid via esterification of lactic acid using a packed column, followed by hydrolysis of methyl lactate using three continuously stirred tank reactors (CSTRs) in series: A continuous pilot plant study. *Ind. Eng. Chem. Res.* **51**, 1506–1514 (2012).
40. Mujtaba, I. M., Edreder, E. a. & Emtir, M. Significant thermal energy reduction in lactic acid production process. *Appl. Energy* **89**, 74–80 (2012).
41. Yan, X., Jin, F., Tohji, K., Moriya, T. & Enomoto, H. Production of lactic acid from glucose by alkaline hydrothermal reaction. *J. Mater. Sci.* **42**, 9995–9999 (2007).

42. Zhou, L. *et al.* Conversion of carbohydrate biomass to methyl levulinate with $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ as a simple, cheap and efficient catalyst. *Catal. Commun.* **50**, 13–16 (2014).
43. Tominaga, K., Mori, A., Fukushima, Y., Shimada, S. & Sato, K. Mixed-acid systems for the catalytic synthesis of methyl levulinate from cellulose. *Green Chem.* **13**, 810 (2011).